

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **KOZAWA, Miwa, et al.**

Serial Number: **Not Yet Assigned**

Filed: **September 26, 2003**

For. **RESIST PATTERN THICKENING MATERIAL, PROCESS FOR FORMING  
RESIST PATTERN, AND PROCESS FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR  
DEVICE**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: September 26, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-288117, filed September 30, 2002**

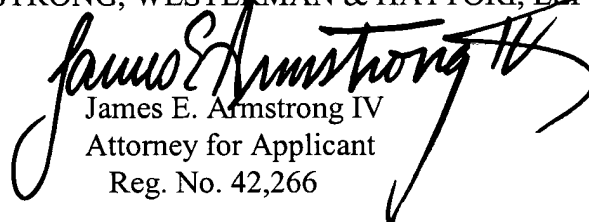
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

  
James E. Armstrong IV  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 42,266

JAM/xl  
Atty. Docket No. **031181**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-288117

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-288117 ]

出 願 人

Applicant(s):

富士通株式会社

2003年 3月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎

出証番号 出証特2003-3017981

【書類名】 特許願

【整理番号】 0241172

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027  
H01L 21/306  
G03F 7/26

【発明の名称】 レジストパターン厚肉化材料、レジストパターンの形成方法、及び半導体装置の製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

【氏名】 小澤 美和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

【氏名】 野崎 耕司

【特許出願人】

【識別番号】 000005223

【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107515

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣田 浩一

【電話番号】 03-5304-1471

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 124292

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0115800

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジストパターン厚肉化材料、レジストパターンの形成方法、及び半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂と界面活性剤とを含有することを特徴とするレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 2】 界面活性剤が、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 3】 樹脂が、水溶性及びアルカリ可溶性の少なくともいずれかである請求項 1 又は 2 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 4】 樹脂が、環状構造を少なくとも一部に有してなる請求項 1 から 3 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 5】 環状構造が、芳香族化合物、脂環族化合物及びヘテロ環状化合物の少なくともいずれかから選択される構造である請求項 4 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 6】 含環状構造化合物を含有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 7】 含環状構造化合物が、芳香族化合物、脂環族化合物及びヘテロ環状化合物の少なくともいずれかから選択される請求項 6 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項 8】 レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように請求項 1 から 7 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布し、該レジストパターンを厚肉化した厚肉化レジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項 9】 下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように請求項 1 から 7 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布し、該レジストパターンを厚肉化した厚肉化レジストパターンを形成する厚肉化レジストパターン形成工程と、該厚肉化レジストパターンを用いてエ

ッチングにより前記下地層をパターンニングするパターンニング工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 レジストパターンの材料が、ノボラック系レジスト、PHS系レジスト、アクリル系レジスト、シクロオレフィン-マレイン酸無水物系レジスト、シクロオレフィン系レジスト、及びシクロオレフィン-アクリルハイブリッド系レジストから選択される少なくとも 1 種である請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レジストパターン上に塗布されて該レジストパターンを厚肉化し、既存の露光装置の光源における露光限界を超えて微細なレジスト抜けパターンを形成可能なレジストパターン厚肉化材料、並びに、それを用いたレジストパターンの形成方法及び半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されており、それに伴って配線パターンは $0.2\mu\text{m}$ 以下、最小パターンは $0.1\mu\text{m}$ 以下の領域に及んでいる。微細な配線パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジスト膜で被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後に該レジストパターンを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術が非常に重要である。

微細な配線パターンの形成には、露光装置における光源の短波長化と、その光源の特性に応じた高解像度を有するレジスト材料の開発との両方が必要とされる。しかしながら、前記露光装置における光源の短波長化のためには、莫大なコストを要する露光装置の更新が必要となる。一方、短波長の光源を用いた露光に対応するためのレジスト材料の開発も容易ではない。

【0003】

また、半導体装置の製造プロセスにおいては、レジストパターンによる微細なレジスト抜けパターンを形成した上で、該レジストパターンをマスクとして用いて微細なパターニングを行うため、該レジストパターンは、エッチング耐性に優れていることが望まれる。ところが、最新技術であるA r Fエキシマレーザ露光技術においては、使用するレジスト材料のエッチング耐性が十分でないという問題がある。そこで、エッチング耐性に優れるK r Fレジストを使用することもあるが、エッチング条件が厳しい場合、被加工層が厚い場合、微細パターンを形成する場合、レジスト厚が薄い場合などにおいてはエッチング耐性が不足する可能性があり、エッチング耐性に優れたレジストパターンを形成し、該レジストパターンによる微細なレジスト抜けパターンを形成可能な技術の開発が望まれている。

#### 【 0 0 0 4 】

なお、レジストの前記露光光として前記深紫外線であるK r F（フッ化クリプトン）エキシマレーザー光（波長248nm）を使用することにより、微細な抜けパターンを形成可能なR E L A C Sと呼ばれるレジスト抜けパターンの微細化技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この技術は、前記露光光としてK r F（フッ化クリプトン）エキシマレーザー（波長248nm）を使用し前記レジスト（ポジ型又はネガ型）を露光することによりレジストパターンを形成した後、水溶性樹脂組成物を用いて該レジストパターンを覆うように塗膜を設け、該塗膜と該レジストパターンとをその界面において該レジストパターンの材料中の残留酸を利用して相互作用させ、該レジストパターンを厚肉化（以下「膨潤」と称することがある）させることにより該レジストパターン間の距離を短くし、微細なレジスト抜けパターンを形成する技術である。

しかし、この場合、使用するK r FレジストがA r Fエキシマレーザー光を強く吸収するため、A r Fエキシマレーザー光が前記K r Fレジストを透過できず、前記露光光として該A r Fエキシマレーザー光を使用することができないという問題がある。

微細な配線パターンを形成する観点からは、露光装置における光源として、K r Fエキシマレーザー光よりも短波長であるA r Fエキシマレーザー光をも使用

可能であることが望まれる。

したがって、パターニング時に露光装置の光源として A r F エキシマレーザー光をも利用可能であり、微細なレジスト抜けパターンを形成可能な技術は未だ提供されていないのが現状である。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【特許文献 1】

特開平 1 0 - 7 3 9 2 7 号公報

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、レジストパターンのパターニング時に既存の露光装置における A r F エキシマレーザー光等の光源をそのまま使用可能であり量産性に優れ、レジストパターンの材料や大きさに対する依存性がなく、レジスト抜けパターンを前記光源の露光限界を超えて微細に形成可能なレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、レジストパターンの材料や大きさに対する依存性がなく、レジストパターンに塗布すると該レジストパターンを効率良く厚肉化することができ、既存の露光装置の光源における露光限界を超えて微細なレジスト抜けパターンを製造するのに好適なレジストパターン厚肉化材料を提供することを目的とする。

また、本発明は、微細に形成したレジスト抜けパターンを用いることにより、酸化膜等の下地層に微細パターンを形成することができ、微細な配線等を有する高性能な半導体装置を効率的に量産可能な半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、樹脂と、界面活性剤とを含有することを特徴とする。該レジストパターン厚肉化材料がレジストパターン上に塗布されると、塗布された該レジストパターン厚肉化材料のうち、該レジストパターン



との界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込む。このとき、前記レジストパターン厚肉化材料と前記レジストパターンとの親和性が良好であるため、該レジストパターンの表面上に、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとが一体化してなる表層が効率よく形成される（前記レジストパターンが前記レジストパターン厚肉化材料により効率よく厚肉化される）。こうして形成されたレジストパターン（以下「厚肉化レジストパターン」と称することがある）は、前記レジストパターン厚肉化材料により厚肉化されているため、該厚肉化レジストパターンにより形成される抜けパターンは、露光限界を超えてより微細な構造を有する。

#### 【 0 0 0 8 】

本発明のレジストパターンの形成方法は、レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を塗布し、該レジストパターンを厚肉化した厚肉化レジストパターンを形成することを特徴とする。本発明のレジストパターンの形成方法においては、形成されたレジストパターン上に前記レジストパターン厚肉化材料が塗布されると、塗布された該レジストパターン厚肉化材料のうち、該レジストパターンとの界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込む。このため、該レジストパターンの表面において、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとが一体化され、該レジストパターンは厚肉化される。こうして形成された厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターン厚肉化材料により厚肉化されているため、該厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンは、露光限界を超えてより微細な構造を有する。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明の半導体装置の製造方法は、下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を塗布することにより該レジストパターンを厚肉化し厚肉化レジストパターンを形成する厚肉化レジストパターン形成工程と、該厚肉化レジストパターンを用いてエッチングにより前記下地層をパターニングするパターニング工程とを含むことを特徴とする。本発明の半導体装置の製造方法においては、下地層上にレジス

トパターンが形成された後、該レジストパターン上に前記レジストパターン厚肉化材料が塗布される。すると、塗布された該レジストパターン厚肉化材料のうち、該レジストパターンとの界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込む。このため、該レジストパターンの表面において、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとが一体化され、該レジストパターンが厚肉化される。こうして形成された厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターン厚肉化材料により厚肉化されているため、該厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンは、露光限界を超えてより微細な構造を有する。そして、該パターンをマスクとしてエッチングにより前記下地層がパターンニングされるので、極めて微細なパターンを有する高品質・高性能な半導体装置が効率良く製造される。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

##### （レジストパターン厚肉化材料）

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、樹脂と、界面活性剤とを含有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、含環状構造化合物、有機溶剤、その他の成分などを含有してなる。

#### 【0011】

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、水溶性乃至アルカリ可溶性である。

本発明のレジストパターン厚肉化材料の態様としては、水溶液状あるが、コロイド液状、エマルジョン液状などの態様であってもよいが、水溶液状であるのが好ましい。

#### 【0012】

##### －樹脂－

前記樹脂としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、水溶性乃至アルカリ可溶性であるのが好ましい。

前記樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0013】

前記樹脂が水溶性樹脂である場合、該水溶性樹脂としては、25℃の水に対し

0. 1 g 以上溶解する水溶性を示すものが好ましく、0. 3 g 以上溶解する水溶性を示すものがより好ましく、0. 5 g 以上溶解する水溶性を示すものが特に好ましい。

前記水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂などが挙げられる。

#### 【0014】

前記樹脂がアルカリ可溶性である場合、該アルカリ可溶性樹脂としては、25℃の2. 38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液に対し、0. 1 g 以上溶解するアルカリ可溶性を示すものが好ましく、0. 3 g 以上溶解するアルカリ可溶性を示すものがより好ましく、0. 5 g 以上溶解するアルカリ可溶性を示すものが特に好ましい。

前記アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリp-ヒドロキシフェニルアクリラート、ポリp-ヒドロキシフェニルメタクリラート、これらの共重合体などが挙げられる。

#### 【0015】

本発明においては、前記樹脂が、環状構造を少なくともその一部に有する樹脂であってもよい。

この場合、前記環状構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、芳香族化合物、脂環族化合物及びヘテロ環状化合物の少なくともいずれかから選択される構造が好適に挙げられる。

#### 【0016】

前記芳香族化合物としては、例えば、多価フェノール化合物、ポリフェノール化合物、芳香族カルボン酸化合物、ナフタレン多価アルコール化合物、ベンゾフェノン化合物、フラボノイド化合物、ポルフィン、水溶性フェノキシ樹脂、芳香

族含有水溶性色素、これらの誘導体、これらの配糖体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】

前記多価フェノール化合物としては、例えば、レゾルシン、レゾルシン[4]アレーン、ピロガロール、没食子酸、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0018】

前記ポリフェノール化合物及びその誘導体としては、例えば、カテキン、アントシアニン（ペラルゴジン型（4'-ヒドロキシ）、シアニン型（3'，4'-ジヒドロキシ）、デルフィニン型（3'，4'，5'-トリヒドロキシ））、フラバン-3，4-ジオール、プロアントシアニン、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0019】

前記芳香族カルボン酸化合物及びその誘導体としては、例えば、サリチル酸、フタル酸、ジヒドロキシ安息香酸、タンニン、これらの誘導体又は配糖体、などが挙げられる。

【0020】

前記ナフタレン多価アルコール化合物及びその誘導体としては、例えば、ナフタレンジオール、ナフタレントリオール、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0021】

前記ベンゾフェノン化合物及びその誘導体としては、例えば、アリザリンイエローA、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0022】

前記フラボノイド化合物及びその誘導体としては、例えば、フラボン、イソフラボン、フラバノール、フラボノン、フラボノール、フラバン-3-オール、オーロン、カルコン、ジヒドロカルコン、ケルセチン、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。

【0023】

前記脂環族化合物としては、例えば、ポリシクロアルカン類、シクロアルカン類、縮合環、これらの誘導体、これらの配糖体、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

前記ポリシクロアルカン類としては、例えば、ノルボルナン、アダマンタン、ノルピナン、ステランなどが挙げられる。

前記シクロアルカン類としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、などが挙げられる。

前記縮合環としては、例えば、ステロイドなどが挙げられる。

#### 【 0 0 2 4 】

前記ヘテロ環状化合物としては、例えば、ピロリジン、ピリジン、イミダゾール、オキサゾール、モルホリン、ピロリドン等の含窒素環状化合物、フラン、ピラン、五炭糖、六炭糖等を含む多糖類等の含酸素環状化合物、などが好適に挙げられる。

#### 【 0 0 2 5 】

前記環状構造を少なくともその一部に有する樹脂の中でも、水溶性及びアルカリ可溶性の少なくともいずれかに優れる点で、極性基を 2 以上有するものが好ましい。

前記極性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、スルホニル基などが挙げられる。

#### 【 0 0 2 6 】

また、前記環状構造を少なくとも一部に有する樹脂の場合、前記環状構造以外の樹脂部分については、樹脂全体が水溶性又はアルカリ性であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、上述したポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールなどの水溶性樹脂、ノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂などのアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

#### 【 0 0 2 7 】

また、前記樹脂が前記環状構造を少なくともその一部に有する場合、該環状構造のモル含有率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することがで

きるが、高いエッチング耐性を必要とする場合には5mol%以上であるのが好ましく、10mol%以上であるのがより好ましい。

なお、前記モル含有率は、例えば、NMR等を用いて測定することができる。

#### 【0028】

前記樹脂の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、後述する界面活性剤等の量により異なり一概に規定することができないが、目的に応じて適宜決定することができる。

#### 【0029】

##### ー界面活性剤ー

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、金属イオンを含有しない点で非イオン性界面活性剤が好ましい。

#### 【0030】

前記非イオン性界面活性剤としては、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、及びエチレンジアミン系界面活性剤から選択されるものが好適に挙げられる。なお、これらの具体例としては、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、第1級アルコールエトキシレート化合物、フェノールエトキシレート化合物、ノニルフェノールエトキシレート系、オクチルフェノールエトキシレート系、ラウリルアルコールエトキシレート系、オレイルアルコールエトキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系、天然アルコール系、エチレンジアミン系、第2級アルコールエトキシレート系などが挙げられる。

#### 【0031】

前記カチオン性界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択

することができ、例えば、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド型4級カチオン系界面活性剤、エステル型4級カチオン系界面活性剤などが挙げられる。

#### 【0032】

前記両性界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノオキサイド系界面活性剤、ペタイン系界面活性剤などが挙げられる。

#### 【0033】

以上の界面活性剤の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂等の種類・含有量等に応じて異なり一概に規定することはできないが、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0034】

##### —含環状構造化合物—

前記レジストパターン厚肉化材料において、前記含環状構造化合物を更に含有していると、得られるレジストパターン（厚肉化レジストパターン）のエッチング耐性を顕著に向上させることができる点で好ましい。

前記含環状構造化合物としては、環状構造を含むものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、化合物のみならず樹脂も含まれ、水溶性及びアルカリ可溶性であるのが好ましい。

#### 【0035】

前記含環状構造化合物が水溶性である場合、該水溶性としては、例えば、25℃の水100gに対し、0.1g以上溶解する水溶性を示すものが好ましく、0.3g以上溶解する水溶性を示すものがより好ましく、0.5g以上溶解する水溶性を示すものが特に好ましい。

前記含環状構造化合物がアルカリ可溶性である場合、該アルカリ可溶性としては、例えば、25℃の2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液に対し、0.1g以上溶解するアルカリ可溶性を示すものが好ましく、0.3g以上溶解するアルカリ可溶性を示すものがより好ましく、0.5g以上溶解するアルカリ可溶性を示すものが特に好ましい。

#### 【0036】

前記含環状構造化合物としては、例えば、芳香族化合物、脂環族化合物、ヘテロ環状化合物などが好適に挙げられる。これらの化合物の内容は、上述した通りであり、これらの中で好ましいものなども上述した通りである。

## 【0037】

前記含環状構造化合物の中でも、水溶性及びアルカリ可溶性の少なくともいずれかに優れる点で、極性基を2以上有するものが好ましく、3個以上有するものがより好ましく、4個以上有するものが特に好ましい。

前記極性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、スルホニル基などが挙げられる。

## 【0038】

前記含環状構造化合物が樹脂である場合、該樹脂に対する前記環状構造のモル含有率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、高いエッチング耐性を必要とする場合には5mol%以上であるのが好ましく、10mol%以上であるのがより好ましい。

なお、前記モル含有率は、例えば、NMR等を用いて測定することができる。

## 【0039】

前記含環状構造化合物の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂等の種類・含有量等に応じて適宜決定することができる。

## 【0040】

ー有機溶剤ー

前記有機溶剤は、前記レジストパターン厚肉化材料に含有させることにより、該レジストパターン厚肉化材料における、前記樹脂、前記界面活性剤等の溶解性を向上させることができる。

## 【0041】

前記有機溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルコール系有機溶剤、鎖状エステル系有機溶剤、環状エステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、鎖状エーテル系有機溶剤、環状エーテル系有機溶剤、などが挙げられる。



【 0 0 4 2 】

前記アルコール系有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどが挙げられる。

前記鎖状エステル系有機溶剤としては、例えば、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）などが挙げられる。

前記環状エステル系有機溶剤としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン系有機溶剤などが挙げられる。

前記ケトン系有機溶剤としては、例えば、アセトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等のケトン系有機溶剤、などが挙げられる。

前記鎖状エーテル系有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられる。

前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、などが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、厚肉化を精細に行うことができる点で、80～200℃程度の沸点を有するものが好ましい。

【 0 0 4 4 】

前記有機溶剤の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、前記界面活性剤等の種類・含有量等に応じて適宜決定することができる。

【 0 0 4 5 】

—その他の成分—

前記その他の成分としては、本発明の効果を害しない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、公知の各種添加剤、例えば、架橋剤、熱酸発生剤、アミン系、アミド系、アンモニウム塩素等に代表されるクエンチャーなどが好適に挙げられる。

前記その他の成分の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては

、前記樹脂、前記界面活性剤等の種類・含有量等に応じて適宜決定することができる。

【 0 0 4 6 】

ー使用等ー

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、前記レジストパターン上に塗布して使用することができる。

なお、前記塗布の際、前記界面活性剤については、前記レジストパターン厚肉化材料に含有させずに、該レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に別途に塗布してもよい。

【 0 0 4 7 】

前記レジストパターン厚肉化材料を前記レジストパターン上に塗布すると、該レジストパターンが厚肉化され、厚肉化レジストパターンが形成される。

こうして得られた前記厚肉化レジストパターンにより形成されたレジスト抜けパターンの径乃至幅（開口寸法）は、前記レジストパターンにより形成されていたレジスト抜けパターンの径乃至幅よりも小さくなる。前記レジストパターンのパターンニング時に用いた露光装置の光源の露光限界を超えて、より微細なレジスト抜けパターンが形成される。例えば、前記レジストパターンのパターンニング時に A r F エキシマレーザー光を用いた場合、得られたレジストパターンに対し、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化を行い、厚肉化レジストパターンを形成すると、該厚肉化レジストパターンにより形成されたレジスト抜けパターンは、電子線を用いてパターンニングした時と同様の微細なレジスト抜けパターンが得られる。

なお、このとき、前記レジストパターンの厚肉化量は、前記レジストパターン厚肉化材料の粘度、塗布厚み、バーク温度、バーク時間等を適宜調節することにより、所望の範囲に制御することができる。

【 0 0 4 8 】

ーレジストパターンの材料ー

前記レジストパターン（本発明のレジストパターン厚肉化材料が塗布されるレジストパターン）の材料としては、特に制限はなく、公知のレジスト材料の中か

ら目的に応じて適宜選択することができ、ネガ型、ポジ型のいずれであってもよく、例えば、 $g$ 線、 $i$ 線、 $KrF$ エキシマレーザー、 $ArF$ エキシマレーザー、 $F2$ エキシマレーザー、電子線等でパターンニング可能な $g$ 線レジスト、 $i$ 線レジスト、 $KrF$ レジスト、 $ArF$ レジスト、 $F2$ レジスト、電子線レジスト等が好適に挙げられる。これらは、化学増幅型であってもよいし、非化学増幅型であってもよい。これらの中でも、 $KrF$ レジスト、 $ArF$ レジストなどが好ましく、 $ArF$ レジストがより好ましい。

前記レジストパターンの材料の具体例としては、ノボラック系レジスト、PHS系レジスト、アクリル系レジスト、シクロオレフィンマレイン酸無水物系（COMA系）レジスト、シクロオレフィン系レジスト、ハイブリッド系（脂環族アクリル系-COMA系共重合体）レジストなどが挙げられる。これらは、フッ素修飾等されていてもよい。

#### 【0049】

前記レジストパターンの形成方法、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、特に厚みについては、加工対象である下地、エッチング条件等により適宜決定することができるが、一般に $0.2 \sim 200 \mu m$ 程度である。

#### 【0050】

本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いた前記レジストパターンの厚肉化について、以下に図面を参照しながら説明する。

図1（a）に示すように、下地層（基材）5上にレジストパターン3を形成した後、レジストパターン3の表面にレジストパターン厚肉化材料1を塗布し、ブリベーク（加温・乾燥）をして塗膜を形成する。すると、図1（b）に示すように、レジストパターン3とレジストパターン厚肉化材料1との界面においてレジストパターン厚肉化材料1のレジストパターン3へのミキシング（含浸）が起こり、内層レジストパターン10b（レジストパターン3）とレジストパターン厚肉化材料1との界面において前記ミキシング（含浸）して表層10aが形成される。

この後、図1（c）に示すように、現像処理を行うことによって、塗布したレ

ジストパターン厚肉化材料 1 の内、レジストパターン 3 とミキシングしていない部分が溶解除去され、厚肉化された厚肉化レジストパターン 1 0 が形成（現像）される。

なお、前記現像処理は、水現像であってもよいし、アルカリ現像液による現像であってもよい。

#### 【 0 0 5 1 】

厚肉化レジストパターン 1 0 は、レジストパターン 1 0 b（レジストパターン 3）の表面に、レジストパターン厚肉化材料 1 がミキシングして形成された表層 1 0 a を有してなる。厚肉化レジストパターン 1 0 は、レジストパターン 3 に比べて表層 1 0 a の厚み分だけ厚肉化されているので、厚肉化レジストパターン 1 0 により形成されるレジスト抜けパターンの幅は、レジストパターン 3 により形成されるレジスト抜けパターンの幅よりも小さい。このため、レジストパターン 3 を形成する時の露光装置における光源の露光限界を超えてレジスト抜けパターンを微細に形成することができ、厚肉化レジストパターン 1 0 により形成されるレジスト抜けパターンは、レジストパターン 3 b により形成されるレジスト抜けパターンよりも微細である。

#### 【 0 0 5 2 】

厚肉化レジストパターン 1 0 における表層 1 0 a は、レジストパターン厚肉化材料 1 により形成される。レジストパターン厚肉化材料 1 が前記含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかを含有する場合には、レジストパターン 3（レジストパターン 1 0 b）がエッチング耐性に劣る材料であっても、得られる厚肉化レジストパターン 1 0 はその表面に前記水溶性含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかを含有する表層 1 0 a を有するのでエッチング耐性に顕著に優れる。

#### 【 0 0 5 3 】

#### ー用途ー

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、レジストパターンを厚肉化し、露光限界を超えてレジスト抜けパターンを微細化するのに好適に使用することができる。また、本発明のレジストパターン厚肉化材料は、本発明の半導体装置の製造

方法に特に好適に使用することができる。

また、本発明のレジストパターン厚肉化材料が前記含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかを含有する場合には、プラズマ等に晒され、表面のエッチング耐性を向上させる必要がある樹脂等により形成されたパターンの被覆化乃至厚肉化に好適に使用することができ、該パターンの材料として前記水溶性含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかを使用することができない場合により好適に使用することができる。

#### 【 0 0 5 4 】

（レジストパターンの形成方法）

本発明のレジストパターンの形成方法においては、レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を塗布し、該レジストパターンを厚肉化した厚肉化レジストパターンを形成する。

#### 【 0 0 5 5 】

前記レジストパターンの材料としては、本発明の前記レジストパターン厚肉化材料において上述したものが好適に挙げられる。

前記レジストパターンは、公知の方法に従って形成することができる。

前記レジストパターンは、下地（基材）上に形成することができ、該下地（基材）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、該レジストパターンが半導体装置に形成される場合、該下地（基材）としては、通常、シリコンウエハ等の基板、各種酸化膜、などが好適に挙げられる。

#### 【 0 0 5 6 】

前記レジストパターン厚肉化材料の塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の塗布方法の中から適宜選択することができ、例えば、スピコート法などが好適に挙げられる。該スピコート法の場合、その条件としては例えば、回転数が 1 0 0 ～ 1 0 0 0 0 r p m 程度であり、8 0 0 ～ 5 0 0 0 r p m が好ましく、時間が 1 秒～ 1 0 分程度であり、1 秒～ 9 0 秒が好ましい。

前記塗布の際の塗布厚みとしては、通常、1 0 0 ～ 1 0 0 0 0 Å 程度であり、

2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 Å 程度が好ましい。

なお、前記塗布の際、前記界面活性剤については、前記レジストパターン厚肉化材料に含有させずに、該レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に別途に塗布してもよい。

【 0 0 5 7 】

前記塗布の際乃至その後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料をプリベーク（加温・乾燥）するのが、該レジストパターンと前記レジストパターン厚肉化材料との界面において該レジストパターン厚肉化材料の該レジストパターンへのミキシング（含浸）を効率良く生じさせることができる等の点で好ましい。

なお、前記プリベーク（加温・乾燥）の条件、方法等としては、レジストパターンを軟化させない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、温度が 4 0 ~ 1 2 0 °C 程度であり、7 0 ~ 1 0 0 °C が好ましく、時間が 1 0 秒 ~ 5 分程度であり、4 0 秒 ~ 1 0 0 秒が好ましい。

【 0 0 5 8 】

また、前記プリベーク（加温・乾燥）の後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料をベークを行うのが、前記レジストパターンとレジストパターン厚肉化材料との界面において前記ミキシングを効率的に進行させることができる等の点で好ましい。

なお、前記ベークの条件、方法等としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記プリベーク（加温・乾燥）よりも通常高い温度条件が採用される。前記ベークの条件としては、例えば、温度が 7 0 ~ 1 5 0 °C 程度であり、9 0 ~ 1 3 0 °C が好ましく、時間が 1 0 秒 ~ 5 分程度であり、4 0 秒 ~ 1 0 0 秒が好ましい。

【 0 0 5 9 】

更に、前記ベークの後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料に対し、現像処理を行うのが好ましい。この場合、塗布したレジストパターン厚肉化材料の内、前記レジストパターンとミキシングしていない部分を溶解除去し、厚肉化レジストパターンを現像する（得る）ことができる点で好ましい。

なお、前記現像処理については、上述した通りである。

## 【 0 0 6 0 】

ここで、本発明のレジストパターンの形成方法について以下に図面を参照しながら説明する。

図 2 ( a ) に示すように、下地層 ( 基材 ) 5 上にレジスト材 3 a を塗布した後、図 2 ( b ) に示すように、これをパターンニングしてレジストパターン 3 を形成した後、図 2 ( c ) に示すように、レジストパターン 3 の表面にレジストパターン厚肉化材料 1 を塗布し、プリバーク ( 加温・乾燥 ) をして塗膜を形成する。すると、レジストパターン 3 とレジストパターン厚肉化材料 1 との界面においてレジストパターン厚肉化材料 1 のレジストパターン 3 へのミキシング ( 含浸 ) が起こり、図 2 ( d ) に示すように、レジストパターン 3 とレジストパターン厚肉化材料 1 との界面において前記ミキシング ( 含浸 ) 層が形成される。この後、図 2 ( e ) に示すように、現像処理を行うと、塗布したレジストパターン厚肉化材料 1 の内、レジストパターン 3 とミキシングしていない部分が溶解除去され、レジストパターン 1 0 b ( レジストパターン 3 ) 上に表層 1 0 a を有してなる厚肉化レジストパターン 1 0 が形成 ( 現像 ) される。

なお、前記現像処理は、水現像であってもよいし、アルカリ水溶液による現像であってもよいが、低コストで効率的に現像処理を行うことができる点で水現像が好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

厚肉化レジストパターン 1 0 は、レジストパターン 1 0 b ( レジストパターン 3 ) の表面に、レジストパターン厚肉化材料 1 がミキシングして形成された表層 1 0 a を有してなる。レジストパターン 1 0 は、レジストパターン 3 ( レジストパターン 1 0 b ) に比べて表層 1 0 a の厚み分だけ厚肉化されているので、厚肉化レジストパターン 1 0 により形成されるレジスト抜けパターンの幅は、レジストパターン 3 ( レジストパターン 1 0 b ) により形成されるレジスト抜けパターンの幅よりも小さく、厚肉化レジストパターン 1 0 により形成されるレジスト抜けパターンは微細である。

## 【 0 0 6 2 】

厚肉化レジストパターン 1 0 における表層 1 0 a は、レジストパターン厚肉化

材料 1 により形成され、レジストパターン厚肉化材料 1 が前記含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかを含有する場合には、エッチング耐性に顕著に優れる。この場合、レジストパターン 3（内層レジストパターン 1 0 b）がエッチング耐性に劣る材料であっても、その表面にエッチング耐性に優れる表層 1 0 a を有する厚肉化レジストパターン 1 0 を形成することができる。

#### 【 0 0 6 3 】

本発明のレジストパターンの形成方法により製造されたレジストパターンは、前記レジストパターンの表面に本発明の前記レジストパターン厚肉化材料がミキシングして形成された表層を有してなる。該レジストパターン厚肉化材料が前記芳香族化合物及び前記芳香族化合物を一部に含有する樹脂の少なくとも一方を含有すると、前記レジストパターンがエッチング耐性に劣る材料であったとしても、該レジストパターンの表面にエッチング耐性に優れる表層を有するレジストパターンを効率的に製造することができる。また、本発明のレジストパターンの形成方法により製造された厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターンに比べて前記表層の厚み分だけ厚肉化されているので、製造された厚肉化レジストパターン 1 0 により形成されるレジスト抜けパターンの幅は、前記レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンの幅よりも小さいため、本発明のレジストパターンの形成方法によれば、微細なレジスト抜けパターンを効率的に形成することができる。

#### 【 0 0 6 4 】

本発明のレジストパターン厚肉化材料により形成された厚肉化レジストパターンは、レジストパターン上に、前記本発明のレジストパターン厚肉化材料により形成された表層を有してなる。

前記厚肉化レジストパターンは、エッチング耐性に優れていることが好ましく、前記レジストパターンに比しエッチング速度（ $\text{\AA}/\text{s}$ ）が同等以上であるのが好ましい。具体的には、同条件下で測定した場合における、前記表層のエッチング速度（ $\text{\AA}/\text{s}$ ）と前記レジストパターンのエッチング速度（ $\text{\AA}/\text{s}$ ）との比（レジストパターン／表層）が、1.1 以上であるのが好ましく、1.2 以上であ



るのがより好ましく、1.3以上であるのが特に好ましい。

なお、前記エッチング速度 ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) は、例えば、公知のエッチング装置を用いて所定時間エッチング処理を行い試料の減膜量を測定し、単位時間当たりの減膜量を算出することにより測定することができる。

#### 【0065】

前記表層は、本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を用いて好適に形成することができ、エッチング耐性の向上の観点からは前記含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかを含有してなるのが好ましい。

前記表層が前記含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかを含有しているか否かについては、例えば、該表層につきIR吸収スペクトルを分析すること等により確認することができる。

#### 【0066】

前記厚肉化レジストパターンは、前記含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかを含有していてもよい。この場合、前記含環状構造化合物及び環状構造を一部に有してなる樹脂の少なくともいずれかの含有量が前記表層から内部に向かって漸次減少するように設計してもよい。

#### 【0067】

前記厚肉化レジストパターンにおいては、前記レジストパターンと前記表層との境界が明瞭な構造であってもよいし、不明瞭な構造であってもよい。

本発明のレジストパターンの形成方法により製造された厚肉化レジストパターンは、例えば、マスクパターン、レチクルパターン、磁気ヘッド、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、SAWフィルタ（弾性表面波フィルタ）等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、半導体装置の製造に好適に使用することができ、後述する本発明の半導体装置の製造方法に好適に使用することができる。

#### 【0068】

（半導体装置の製造方法）

本発明の半導体装置の製造方法は、厚肉化レジストパターン形成工程と、パタ

ーニング工程とを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程とを含む。

【 0 0 6 9 】

前記厚肉化レジストパターン形成工程は、下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を塗布することにより該レジストパターンを厚肉化し厚肉化レジストパターンを形成する工程である。該厚肉化レジストパターン形成工程における詳細は、本発明の前記レジストパターンの形成方法と同様である。

なお、前記下地層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、半導体装置における各種部材の表面層が挙げられるが、シリコンウエハ等の基板乃至その表面層、各種酸化膜などが好適に挙げられる。前記レジストパターンは上述した通りである。前記塗布の方法は、上述した通りである。また、該塗布の後では、上述のプリバーク、バーク等を行うのが好ましい。

【 0 0 7 0 】

前記パターンニング工程は、前記厚肉化レジストパターン形成工程により形成した厚肉化レジストパターンを用いて（マスクパターン等として用いて）エッチングを行うことにより前記下地層をパターンニングする工程である。

前記エッチングの方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ドライエッチングが好適に挙げられる。該エッチングの条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 7 1 】

前記その他の工程としては、例えば、界面活性剤塗布工程、現像処理工程などが好適に挙げられる。

【 0 0 7 2 】

前記界面活性剤塗布工程は、前記厚肉化レジストパターン形成工程の前に、前記レジストパターンの表面に前記界面活性剤を塗布する工程である。

前記界面活性剤としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、上述したものが好適に挙げられ、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、

ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、第 1 級アルコールエトキシレート化合物、フェノールエトキシレート化合物、ノニルフェノールエトキシレート系、オクチルフェノールエトキシレート系、ラウリルアルコールエトキシレート系、オレイルアルコールエトキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系、天然アルコール系、エチレンジアミン系、第 2 級アルコールエトキシレート系、アルキルカチオン系、アミド型 4 級カチオン系、エステル型 4 級カチオン系、アミノオキサイド系、ベタイン系などが挙げられる。

【 0 0 7 3 】

前記現像処理工程は、前記厚肉化レジストパターン形成工程の後であって前記パターンニング工程の前に、塗布したレジストパターン厚肉化材料の現像処理を行う工程である。なお、前記現像処理は、上述した通りである。

【 0 0 7 4 】

本発明の半導体装置の製造方法によると、例えば、フラッシュメモリ、D R A M、F R A M、等を初めとする各種半導体装置を効率的に製造することができる。

【 0 0 7 5 】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 7 6 】

(実施例 1)

ーレジストパターン厚肉化材料の調製ー

表 1 に示す組成を有する本発明のレジストパターン厚肉化材料 1 ～ 4 を調製した。なお、表 1 において、カッコ内の数値の単位は、質量部を表す。「樹脂」の欄における、「K W - 3」は、ポリビニルアセタール樹脂（積水化学社製）を表す。「界面活性剤」の欄における、「T N - 8 0」は、非イオン性界面活性剤（旭電化社製、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル系界面活性剤）を表し、「P C - 6」は、非イオン性界面活性剤（旭電化社製、ポリオキシエチレンモノ

アルキルエーテル系界面活性剤)を表す。また、前記樹脂を除いた主溶剤成分として、純水(脱イオン水)とイソプロピルアルコールとの混合液(質量比が純水(脱イオン水):イソプロピルアルコール=98.6:0.4)を使用した。

【0077】

【表1】

厚肉化材料	樹脂	界面活性剤	添加物質
1	KW-3 (16)	PC-6 (0.25)	—
2	KW-3 (16)	PC-6 (0.25)	アダマンタノール (0.8)
3	ポリビニルピ ロリドン(8)	TN-80 (0.25)	—
4	ヒドロキシプ ロピルセルロ ース(8)	PC-6 (0.25)	—

【0078】

—レジストパターンの形成—

以上により調製した本発明のレジストパターン厚肉化材料1~4を、前記ARレジスト(住友化学(株)製、PAR700)により形成した孤立ラインパターン(直径200nm)上に、スピコート法により、初めに1000rpm/5sの条件で、次に3500rpm/40sの条件で塗布した後、85℃/70sの条件で前記プリベークを行い、更に110℃/70sの条件で前記ベークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料1~4を60秒間リンスし、ミキシングしていない部分を除去し、レジストパターン厚肉化材料1~4により厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形

成した。

【0079】

形成した厚肉化レジストパターンにより形成されたレジスト抜けパターンのサイズについて、初期パターンサイズ（厚肉化前のレジストパターンにより形成されたレジスト抜けパターンのサイズ）と共に表2に示した。なお、表2において、「1」～「4」は、前記レジストパターン厚肉化材料1～4に対応する。

【0080】

【表2】

厚肉化 材料	初期パターン サイズ (nm)	処理後パターン サイズ (nm)
1	203.3	187.1
2	202.6	187.6
3	200.8	188.1
4	201.8	192.6

【0081】

次に、シリコン基板上に形成したレジストの表面に、本発明のレジストパターン厚肉化材料1～4を塗布して厚みが0.5 $\mu$ mである表層を形成した。これらの表層と、比較のための前記KrFレジスト（シプレイ社製、UV-6）と、比較のためのポリメチルメタクリレート（PMMA）とに対し、エッチング装置（平行平板型RIE装置、富士通（株）製）を用いて、 $P_{\mu}=200W$ 、圧力=0.02 Torr、 $CF_4$ ガス=100 sccmの条件下で3分間エッチングを行い、サンプルの減膜量を測定し、エッチングレートを算出し、前記KrFレジストのエッチングレートを基準として相対評価を行った。

【0082】

【表 3】

材料名	エッチングレート (Å/min)	レート比
UV-6	6 2 7	1. 0 0
PMMA	7 7 0	1. 2 3
1	6 7 1	1. 0 7
2	5 7 0	0. 9 1
3	6 0 1	0. 9 5
4	6 2 0	0. 9 9

## 【0083】

表 3 に示す結果から、本発明のレジストパターン厚肉化材料では、前記 K r F レジストに近く、前記 PMMA より顕著に優れたエッチング耐性を有し、脂環族化合物であるアダマンタノールを使用したレジストパターン厚肉化材料 2 は、エッチング耐性に特に優れることが判る。

## 【0084】

## (実施例 2)

図 3 (a) に示すように、シリコン基板 1 1 上に層間絶縁膜 1 2 を形成し、図 3 (b) に示すように、層間絶縁膜 1 2 上にスパッタリング法によりチタン膜 1 3 を形成した。次に、図 3 (c) に示すように、公知のフォトリソグラフィ技術によりレジストパターン 1 4 を形成し、これをマスクとして用い、反応性イオンエッチングによりチタン膜 1 3 をパターニングして開口部 1 5 a を形成した。引き続き、図 3 (d) に示すように、反応性イオンエッチングによりレジストパターン 1 4 を除去するとともに、チタン膜 1 3 をマスクにして層間絶縁膜 1 2 に開口部 1 5 b を形成した。

## 【0085】

次に、チタン膜 1 3 をウェット処理により除去し、図 4 (a) に示すように層間絶縁膜 1 2 上に T i N 膜 1 6 をスパッタリング法により形成し、続いて、T i N 膜 1 6 上に C u 膜 1 7 を電解めっき法で成膜した。次いで、図 4 (b) に示すように、CMP にて開口部 1 5 b (図 3 (d)) に相当する溝部のみにバリアメタルと C u 膜 (第一の金属膜) を残して平坦化し、第一層の配線 1 7 a を形成した。

次いで、図 4 (c) に示すように、第一層の配線 1 7 a の上に層間絶縁膜 1 8 を形成した後、図 3 (b) ~ (d) と図 4 (a) 及び (b) と同様にして、図 4 (d) に示すように、第一層の配線 1 7 a を、後に形成する上層配線と接続する C u プラグ (第二の金属膜) 1 9 及び T i N 膜 1 7 a を形成した。

#### 【 0 0 8 6 】

上述の各工程を繰り返すことにより、図 5 に示すように、シリコン基板 1 1 上に第一層の配線 1 7 a、第二層の配線 2 0、及び第三層の配線 2 1 を含む多層配線構造を備えた半導体装置を製造した。なお、図 5 においては、各層の配線の下層に形成したバリアメタル層は、図示を省略した。

この実施例 2 では、レジストパターン 1 4 が、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて、実施例 1 における場合と同様にして製造した厚肉化レジストパターンである。

#### 【 0 0 8 7 】

##### (実施例 3)

##### ーフラッシュメモリ及びその製造ー

実施例 3 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いた本発明の半導体装置及びその製造方法の一例である。なお、この実施例 3 では、以下のレジスト膜 2 6、2 7、2 9、3 2 及び 3 4 が、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて実施例 1 及び 2 におけるのと同様の方法により厚肉化されたものである。

#### 【 0 0 8 8 】

図 6 における (a) 及び (b) は、F L O T O X 型又は E T O X 型と呼ばれる F L O T O X 型又は E T O X 型と呼ばれる F L A S H E P R O M の上面図 (平面図) であり、図 7 における (a) ~ (c)、図 8 における (d) ~ (f)、図

9 (g) ~ (i) は、該 FLASH EPROM の製造方法に関する一例を説明するための断面概略図であり、図 7 ~ 図 9 における、左図はメモリセル部（第 1 素子領域）であって、フローティングゲート電極を有する MOS トランジスタの形成される部分のゲート幅方向（図 6 における X 方向）の断面（A 方向断面）概略図であり、中央図は前記左図と同部分のメモリセル部であって、前記 X 方向と直交するゲート長方向（図 6 における Y 方向）の断面（B 方向断面）概略図であり、右図は周辺回路部（第 2 素子領域）の MOS トランジスタの形成される部分の断面（図 6 における A 方向断面）概略図である。

## 【 0 0 8 9 】

まず、図 7 (a) に示すように、p 型の Si 基板 2 2 上の素子分離領域に選択的に SiO<sub>2</sub> 膜によるフィールド酸化膜 2 3 を形成した。その後、メモリセル部（第 1 素子領域）の MOS トランジスタにおける第 1 ゲート絶縁膜 2 4 a を厚みが 1 0 0 ~ 3 0 0 Å となるように熱酸化にて SiO<sub>2</sub> 膜により形成し、また別の工程で、周辺回路部（第 2 素子領域）の MOS トランジスタにおける第 2 ゲート絶縁膜 2 4 b を厚みが 1 0 0 ~ 5 0 0 Å となるように熱酸化にて SiO<sub>2</sub> 膜により形成した。なお、第 1 ゲート絶縁膜 2 4 a 及び第 2 ゲート絶縁膜 2 4 b を同一厚みにする場合には、同一の工程で同時に酸化膜を形成してもよい。

## 【 0 0 9 0 】

次に、前記メモリセル部（図 7 (a) の左図及び中央図）に n 型ディプレッションタイプのチャネルを有する MOS トランジスタを形成するため、閾値電圧を制御する目的で前記周辺回路部（図 7 (a) の右図）をレジスト膜 2 6 によりマスクした。そして、フローティングゲート電極直下のチャネル領域となる領域に、n 型不純物としてドーズ量  $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  のリン (P) 又は砒素 (As) をイオン注入法により導入し、第 1 閾値制御層 2 5 a を形成した。なお、このときのドーズ量及び不純物の導電型は、ディプレッションタイプにするかアキュミレーションタイプにするかにより適宜選択することができる。

## 【 0 0 9 1 】

次に、前記周辺回路部（図 7 (b) の右図）に n 型ディプレッションタイプのチャネルを有する MOS トランジスタを形成するため、閾値電圧を制御する目的で



メモリセル部（図 7（b）の左図及び中央図）をレジスト膜 2 7 によりマスクした。そして、ゲート電極直下のチャネル領域となる領域に、 $n$  型不純物としてドーズ量  $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  のリン（P）又は砒素（As）をイオン注入法により導入し、第 2 閾値制御層 2 5 b を形成した。

#### 【0 0 9 2】

次に、前記メモリセル部（図 7（c）の左図及び中央図）の MOS トランジスタのフローティングゲート電極、及び前記周辺回路部（図 7（c）の右図）の MOS トランジスタのゲート電極として、厚みが  $500 \sim 2000 \text{ \AA}$  である第 1 ポリシリコン膜（第 1 導電体膜）2 8 を全面に形成した。

#### 【0 0 9 3】

その後、図 8（d）に示すように、マスクとして形成したレジスト膜 2 9 により第 1 ポリシリコン膜 2 8 をパターニングして前記メモリセル部（図 8（d）の左図及び中央図）の MOS トランジスタにおけるフローティングゲート電極 2 8 a を形成した。このとき、図 8（d）に示すように、X 方向は最終的な寸法幅になるようにパターニングし、Y 方向はパターニングせず S/D 領域層となる領域はレジスト膜 2 9 により被覆されたままにした。

#### 【0 0 9 4】

次に、（図 8（e）の左図及び中央図）に示すように、レジスト膜 2 9 を除去した後、フローティングゲート電極 2 8 a を被覆するようにして、 $\text{SiO}_2$  膜からなるキャパシタ絶縁膜 3 0 a を厚みが約  $200 \sim 500 \text{ \AA}$  となるように熱酸化にて形成した。このとき、前記周辺回路部（図 8（e）の右図）の第 1 ポリシリコン膜 2 8 上にも  $\text{SiO}_2$  膜からなるキャパシタ絶縁膜 3 0 b が形成される。なお、ここでは、キャパシタ絶縁膜 3 0 a 及び 3 0 b は  $\text{SiO}_2$  膜のみで形成されているが、 $\text{SiO}_2$  膜及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜が 2 ～ 3 積層された複合膜で形成されていてもよい。

#### 【0 0 9 5】

次に、図 8（e）に示すように、フローティングゲート電極 2 8 a 及びキャパシタ絶縁膜 3 0 a を被覆するようにして、コントロールゲート電極となる第 2 ポリシリコン膜（第 2 導電体膜）3 1 を厚みが  $500 \sim 2000 \text{ \AA}$  となるように形

成した。

#### 【0096】

次に、図5（f）に示すように、前記メモリセル部（図8（f）の左図及び中央図）をレジスト膜32によりマスクし、前記周辺回路部（図8（f）の右図）の第2ポリシリコン膜31及びキャパシタ絶縁膜30bを順次、エッチングにより除去し、第1ポリシリコン膜28を表出させた。

#### 【0097】

次に、図9（g）に示すように、前記メモリセル部（図9（g）の左図及び中央図）の第2ポリシリコン膜31、キャパシタ絶縁膜30a及びX方向だけパターンニングされている第1ポリシリコン膜28aに対し、レジスト膜32をマスクとして、第1ゲート部33aの最終的な寸法となるようにY方向のパターンニングを行い、Y方向に幅約1 $\mu$ mのコントロールゲート電極31a／キャパシタ絶縁膜30c／フローティングゲート電極28cによる積層を形成すると共に、前記周辺回路部（図9（g）の右図）の第1ポリシリコン膜28に対し、レジスト膜32をマスクとして、第2ゲート部33bの最終的な寸法となるようにパターンニングを行い、幅約1 $\mu$ mのゲート電極28bを形成した。

#### 【0098】

次に、前記メモリセル部（図9（h）の左図及び中央図）のコントロールゲート電極31a／キャパシタ絶縁膜30c／フローティングゲート電極28cによる積層をマスクとして、素子形成領域のSi基板22にドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のリン（P）又は砒素（As）をイオン注入法により導入し、n型のS/D領域層35a及び35bを形成すると共に、前記周辺回路部（図8（h）の右図）のゲート電極28bをマスクとして、素子形成領域のSi基板22にn型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のリン（P）又は砒素（As）をイオン注入法により導入し、S/D領域層36a及び36bを形成した。

#### 【0099】

次に、前記メモリセル部（図9（i）の左図及び中央図）の第1ゲート部33a及び前記周辺回路部（図9（i）の右図）の第2ゲート部33bを、PSG膜

による層間絶縁膜 3 7 を厚みが約 5 0 0 0 Å となるようにして被覆形成した。

その後、S/D 領域層 3 5 a 及び 3 5 b 並びに S/D 領域層 3 6 a 及び 3 6 b 上に形成した層間絶縁膜 3 7 に、コンタクトホール 3 8 a 及び 3 8 b 並びにコンタクトホール 3 9 a 及び 3 9 b を形成した後、S/D 電極 4 0 a 及び 4 0 b 並びに S/D 電極 4 1 a 及び 4 1 b を形成した。

以上により、図 9 (i) に示すように、半導体装置として FLASH EPROM を製造した。

#### 【0 1 0 0】

この FLASH EPROM においては、前記周辺回路部 (図 7 (a) ~ 図 9 (f) における右図) の第 2 ゲート絶縁膜 2 4 b が形成後から終始、第 1 ポリシリコン膜 2 8 又はゲート電極 2 8 b により被覆されている (図 8 (c) ~ 図 9 (f) における右図) ので、第 2 ゲート絶縁膜 2 4 b は最初に形成された時の厚みを保持したままである。このため、第 2 ゲート絶縁膜 2 4 b の厚みの制御を容易に行うことができると共に、閾値電圧の制御のための導電型不純物濃度の調整も容易に行うことができる。

なお、上記実施例では、第 1 ゲート部 3 3 a を形成するのに、まずゲート幅方向 (図 6 における X 方向) に所定幅でパターニングした後、ゲート長方向 (図 6 における Y 方向) にパターニングして最終的な所定幅としているが、逆に、ゲート長方向 (図 6 における Y 方向) に所定幅でパターニングした後、ゲート幅方向 (図 6 における X 方向) にパターニングして最終的な所定幅としてもよい。

#### 【0 1 0 1】

図 1 0 (a) ~ (c) に示す FLASH EPROM の製造例は、上記実施例において図 8 (f) で示した工程の後が図 1 0 (a) ~ (c) に示すように変更した以外は上記実施例と同様である。即ち、図 1 0 (a) に示すように、前記メモリセル部 (図 1 0 (a) における左図及び中央図) の第 2 ポリシリコン膜 3 1 及び前記周辺回路部 (図 1 0 (a) の右図) の第 1 ポリシリコン膜 2 8 上に、タングステン (W) 膜又はチタン (Ti) 膜からなる高融点金属膜 (第 4 導電体膜) 4 2 を厚みが約 2 0 0 0 Å となるようにして形成しポリサイド膜を設けた点でのみ上記実施例と異なる。図 1 0 (a) の後の工程、即ち図 1 0 (b) ~ (c)

に示す工程は、図 9 (g) ~ (i) と同様に行った。図 9 (g) ~ (i) と同様の工程については説明を省略し、図 1 0 (a) ~ (c) においては図 9 (g) ~ (i) と同じものは同記号で表示した。

以上により、図 1 0 (c) に示すように、半導体装置として F L A S H E P R O M を製造した。

#### 【 0 1 0 2 】

この F L A S H E P R O M においては、コントロールゲート電極 3 1 a 及びゲート電極 2 8 b 上に、高融点金属膜（第 4 導電体膜） 4 2 a 及び 4 2 b を有するので、電気抵抗値を一層低減することができる。

なお、ここでは、高融点金属膜（第 4 導電体膜）として高融点金属膜（第 4 導電体膜） 4 2 a 及び 4 2 b を用いているが、チタンシリサイド (T i S i) 膜等の高融点金属シリサイド膜を用いてもよい。

#### 【 0 1 0 3 】

図 1 1 (a) ~ (c) に示す F L A S H E P R O M の製造例は、上記実施例において、前記周辺回路部（第 2 素子領域）（図 1 1 (a) における右図）の第 2 ゲート部 3 3 c も、前記メモリセル部（第 1 素子領域）（図 1 1 (a) における左図及び中央図）の第 1 ゲート部 3 3 a と同様に、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b （第 1 導電体膜）／ S i O <sub>2</sub> 膜 3 0 d （キャパシタ絶縁膜）／第 2 ポリシリコン膜 3 1 b （第 2 導電体膜）という構成にし、図 1 1 (b) 又は (c) に示すように、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b 及び第 2 ポリシリコン膜 3 1 b をショートさせてゲート電極を形成している点で異なること以外は上記実施例と同様である。

#### 【 0 1 0 4 】

ここでは、図 1 1 (b) に示すように、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b （第 1 導電体膜）／ S i O <sub>2</sub> 膜 3 0 d （キャパシタ絶縁膜）／第 2 ポリシリコン膜 3 1 b （第 2 導電体膜）を貫通する開口部 5 2 a を、例えば図 1 1 (a) に示す第 2 ゲート部 3 3 c とは別の箇所、例えば絶縁膜 5 4 上に形成し、開口部 5 2 a 内に第 3 導電体膜、例えば W 膜又は T i 膜等の高融点金属膜 5 3 a を埋め込むことにより、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b 及び第 2 ポリシリコン膜 3 1 b をショートさせている。また、図 1 1 (c) に示すように、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b （第 1 導電体

膜) /  $\text{SiO}_2$  膜 3 0 d (キャパシタ絶縁膜) を貫通する開口部 5 2 b を形成して開口部 5 2 b の底部に下層の第 1 ポリシリコン膜 2 8 b を表出させた後、開口部 5 2 b 内に第 3 導電体膜、例えば W 膜又は T i 膜等の高融点金属膜 5 3 b を埋め込むことにより、第 1 ポリシリコン膜 2 8 b 及び第 2 ポリシリコン膜 3 1 b をショートさせている。

【 0 1 0 5 】

この FLASH E P R O M においては、前記周辺回路部の第 2 ゲート部 3 3 c は、前記メモリセル部の第 1 ゲート部 3 3 a と同構造であるので、前記メモリセル部を形成する際に同時に前記周辺回路部を形成することができ、製造工程を簡単にすることができ効率的である。

なお、ここでは、第 3 導電体膜 5 3 a 又は 5 3 b と、高融点金属膜 (第 4 導電体膜) 4 2 とをそれぞれ別々に形成しているが、共通の高融点金属膜として同時に形成してもよい。

【 0 1 0 6 】

(実施例 4)

ー磁気ヘッドの製造ー

実施例 4 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いた本発明のレジストパターンの応用例としての磁気ヘッドの製造に関する。なお、この実施例 4 では、以下のレジストパターン 1 0 2 及び 1 2 6 が、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて実施例 1 におけるのと同様の方法により厚肉化されたものである。

【 0 1 0 7 】

図 1 2 ( A ) ~ ( D ) は、磁気ヘッドの製造を説明するための工程図である。

まず、図 1 2 ( A ) に示すように、層間絶縁層 1 0 0 上に、厚みが  $6 \mu\text{m}$  となるようにレジスト膜を形成し、露光、現像を行って、渦巻状の薄膜磁気コイル形成用の開口パターンを有するレジストパターン 1 0 2 を形成した。

次に、図 1 2 ( B ) に示すように、層間絶縁層 1 0 0 上における、レジストパターン 1 0 2 上及びレジストパターン 1 0 2 が形成されていない部位、即ち開口部 1 0 4 の露出面上に、厚みが  $0.01 \mu\text{m}$  である T i 密着膜と厚みが  $0.05$

$\mu\text{m}$ であるCu密着膜とが積層されてなるメッキ下地層106を蒸着法により形成した。

次に、図12(C)に示すように、層間絶縁層100上における、レジストパターン102が形成されていない部位、即ち開口部104の露出面上に形成されたメッキ下地層106の表面に、厚みが $3\mu\text{m}$ であるCuメッキ膜からなる薄膜導体108を形成した。

次に、図12(D)に示すように、レジストパターン102を溶解除去し層間絶縁層100上からリフトオフすると、薄膜導体108の渦巻状パターンによる薄膜磁気コイル110が形成される。

以上により磁気ヘッドを製造した。

#### 【0108】

ここで得られた磁気ヘッドは、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化されたレジストパターン102により渦巻状パターンが微細に形成されているので、薄膜磁気コイル110は微細かつ精細であり、しかも量産性に優れる。

#### 【0109】

図13～図18は、他の磁気ヘッドの製造を説明するための工程図である。

図13示すように、セラミック製の非磁性基板112上にスパッタリング法によりギャップ層114を被覆形成した。なお、非磁性基板112上には、図示していないが予め酸化ケイ素による絶縁体層及びNi-Feパーマロイからなる導電性下地層がスパッタリング法により被覆形成され、更にNi-Feパーマロイからなる下部磁性層が形成されている。そして、図示しない前記下部磁性層の磁性先端部となる部分を除くギャップ層114上の所定領域に熱硬化樹脂により樹脂絶縁膜116を形成した。次に、樹脂絶縁膜116上にレジスト材を塗布してレジスト膜118を形成した。

#### 【0110】

次に、図14に示すように、レジスト膜118に露光、現像を行い、渦巻状パターンを形成した。そして、図15に示すように、この渦巻状パターンのレジスト膜118を数百℃で一時間程度熱硬化処理を行い、突起状の第1渦巻状パター

ン 1 2 0 を形成した。更に、その表面に C u からなる導電性下地層 1 2 2 を被覆形成した。

【 0 1 1 1 】

次に、図 1 6 に示すように、導電性下地層 1 2 2 上にレジスト材をスピンコート法により塗布してレジスト膜 1 2 4 を形成した後、レジスト膜 1 2 4 を第 1 渦巻状パターン 1 2 0 上にパターンニングしてレジストパターン 1 2 6 を形成した。

次に、図 1 7 に示すように、導電性下地層 1 2 2 の露出面上に、即ちレジストパターン 1 2 6 が形成されていない部位上に、C u 導体層 1 2 8 をメッキ法により形成した。その後、図 1 8 に示すように、レジストパターン 1 2 6 を溶解除去することにより、導電性下地層 1 2 2 上からリフトオフし、C u 導体層 1 2 8 による渦巻状の薄膜磁気コイル 1 3 0 を形成した。

以上により、図 1 9 の平面図に示すような、樹脂絶縁膜 1 1 6 上に磁性層 1 3 2 を有し、表面に薄膜磁気コイル 1 3 0 が設けられた磁気ヘッドを製造した。

【 0 1 1 2 】

ここで得られた磁気ヘッドは、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化されたレジストパターン 1 2 6 により渦巻状パターンが微細に形成されているので、薄膜磁気コイル 1 3 0 は微細かつ精細であり、しかも量産性に優れる。

【 0 1 1 3 】

ここで、本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

(付記 1) 樹脂と界面活性剤とを含有することを特徴とするレジストパターン厚肉化材料。

(付記 2) 水溶性乃至アルカリ可溶性である付記 1 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 3) 界面活性剤が、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選択される少なくとも 1 種である付記 1 又は 2 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 4) 非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシ

エチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、第 1 級アルコールエトキシレート化合物、フェノールエトキシレート化合物、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、及びエチレンジアミン系界面活性剤から選択され、

カチオン性界面活性剤が、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド型 4 級カチオン系界面活性剤、及びエステル型 4 級カチオン系界面活性剤から選択され、

両性界面活性剤が、アミノオキサイド系界面活性剤、及びベタイン系界面活性剤から選択される付記 3 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 5) 樹脂が、水溶性及びアルカリ可溶性の少なくともいずれかである付記 1 から 4 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 6) 樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール及びポリビニルアセテートから選択される少なくとも 1 種である付記 1 から 5 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 7) 樹脂が、環状構造を少なくとも一部に有してなる付記 1 から 6 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 8) 環状構造が、芳香族化合物、脂環族化合物及びヘテロ環状化合物の少なくともいずれかから選択される構造である付記 7 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 9) 含環状構造化合物を含有する付記 1 から 8 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 10) 含環状構造化合物が水溶性及びアルカリ可溶性の少なくともいずれかである付記 9 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 11) 含環状構造化合物が、芳香族化合物、脂環族化合物及びヘテロ環状化合物の少なくともいずれかから選択される付記 9 又は 10 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 12) 芳香族化合物が、ポリフェノール化合物、芳香族カルボン酸化合物、ナフタレン多価アルコール化合物、ベンゾフェノン化合物、フラボノイド化合物、これらの誘導体及びこれらの配糖体から選択され、



脂環族化合物が、ポリシクロアルカン、シクロアルカン、ステロイド類、これらの誘導体及びこれらの配糖体から選択される付記 1 1 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 3) 有機溶剤を含む付記 1 から 1 2 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 4) 有機溶剤が、アルコール系溶剤、鎖状エステル系溶剤、環状エステル系溶剤、ケトン系溶剤、鎖状エーテル系溶剤、及び環状エーテル系溶剤から選択される少なくとも 1 種である付記 1 3 に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 1 5) レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように付記 1 から 1 4 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布してなることを特徴とするレジストパターン。

(付記 1 6) レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように付記 1 から 1 5 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布し、該レジストパターンを厚肉化した厚肉化レジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

(付記 1 7) レジストパターン厚肉化材料の塗布後、該レジストパターン厚肉化材料の現像処理を行う付記 1 6 に記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 1 8) 付記 1 から 1 4 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料により厚肉化したレジストパターンを用いて形成したパターンを有してなることを特徴とする半導体装置。

(付記 1 9) 下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように付記 1 から 1 4 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布し、該レジストパターンを厚肉化した厚肉化レジストパターンを形成する厚肉化レジストパターン形成工程と、該厚肉化レジストパターンを用いてエッチングにより前記下地層をパターンニングするパターンニング工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

(付記 2 0) レジストパターンの材料が、ノボラック系レジスト、PHS系レジスト、アクリル系レジスト、シクロオレフィンマレイン酸無水物系レジスト

、シクロオレフィン系レジスト、及びシクロオレフィン-アクリルハイブリッド系レジストから選択される少なくとも１種である付記１９に記載の半導体装置の製造方法。

【 0 1 1 4 】

【発明の効果】

本発明によると、前記要望に応え、従来における前記諸問題を解決することができる。

また、本発明によると、レジストパターンのパターニング時に既存の露光装置における A r F エキシマレーザー光等の光源をそのまま使用可能であり量産性に優れ、レジスト抜けパターンを前記光源の露光限界を超えて微細に形成可能なレジストパターンの形成方法を提供することができる。

また、本発明によると、レジストパターンに塗布すると該レジストパターンを効率良く厚肉化することができ、既存の露光装置の光源における露光限界を超えて微細なレジスト抜けパターンを製造するのに好適なレジストパターン厚肉化材料を提供することができる。

また、本発明によると、微細に形成したレジスト抜けパターンをマスクパターンとして用いることにより、酸化膜等の下地層に微細パターンを形成することができ、微細な配線等を有する高性能な半導体装置を効率的に量産可能な半導体装置の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いたレジストパターンの厚肉化のメカニズムを説明するための概略図である。

【図 2】

図 2 は、本発明のレジストパターンの形成方法の一例を説明するための概略図である。

【図 3】

図 3 は、本発明の半導体装置の製造方法により、多層配線構造を備えた半導体装置を製造するプロセスの一例を説明するための概略図である（その 1）。

【図 4】

図 4 は、本発明の半導体装置の製造方法により、多層配線構造を備えた半導体装置を製造するプロセスの一例を説明するための概略図である（その 2）。

【図 5】

図 5 は、本発明の半導体装置の製造方法により、多層配線構造を備えた半導体装置を製造するプロセスの一例を説明するための概略図である（その 3）。

【図 6】

図 6 は、本発明の半導体装置の一例である FLASH EPROM を説明するための上面図である。

【図 7】

図 7 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する一例である FLASH EPROM の製造方法を説明するための断面概略図（その 1）である。

【図 8】

図 8 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する一例である FLASH EPROM の製造方法を説明するための断面概略図（その 2）である。

【図 9】

図 9 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する一例である FLASH EPROM の製造方法を説明するための断面概略図（その 3）である。

【図 1 0】

図 1 0 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する他の一例である FLASH EPROM の製造方法を説明するための断面概略図である。

【図 1 1】

図 1 1 は、本発明の半導体装置の製造方法に関する他の一例である FLASH EPROM の製造方法を説明するための断面概略図である。

【図 1 2】

図 1 2 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例を説明するための断面概略図である。

【図 1 3】

図 1 3 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 1）を説明するための断面概略図である。

【図 1 4】

図 1 4 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 2）を説明するための断面概略図である。

【図 1 5】

図 1 5 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 3）を説明するための断面概略図である。

【図 1 6】

図 1 6 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 4）を説明するための断面概略図である。

【図 1 7】

図 1 7 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 5）を説明するための断面概略図である。

【図 1 8】

図 1 8 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その 6）を説明するための断面概略図である。

【図 1 9】

図 1 9 は、図 1 3 ～図 1 8 の工程で製造された磁気ヘッドの一例を示す平面図である。

【符号の説明】

- 1            レジストパターン厚肉化材料
- 3            レジストパターン

3 a	レジスト材
5	下地層（基材）
1 0	厚肉化レジストパターン
1 0 a	表層
1 0 b	レジストパターン
1 1	シリコン基板
1 2	層間絶縁膜
1 3	チタン膜
1 4	レジストパターン
1 5 a	開口部
1 5 b	開口部
1 6	T i N 膜
1 7	C u 膜
1 7 a	第一層の配線
1 8	層間絶縁膜
1 9	C u プラグ
2 0	第二層の配線
2 1	第三層の配線
2 2	S i 基板（半導体基板）
2 3	フィールド酸化膜
2 4 a	第 1 ゲート絶縁膜
2 4 b	第 2 ゲート絶縁膜
2 5 a	第 1 閾値制御層
2 5 b	第 2 閾値制御層
2 6	レジスト膜
2 7	レジスト膜
2 8	第 1 ポリシリコン層（第 1 導電体膜）
2 8 a	フローティングゲート電極
2 8 b	ゲート電極（第 1 ポリシリコン膜）

- 2 8 c フローティングゲート電極
- 2 9 レジスト膜
- 3 0 a キャパシタ絶縁膜
- 3 0 b キャパシタ絶縁膜
- 3 0 c キャパシタ絶縁膜
- 3 0 d  $\text{SiO}_2$  膜
- 3 1 第 2 ポリシリコン層 (第 2 導電体膜)
- 3 1 a コントロールゲート電極
- 3 1 b 第 2 ポリシリコン膜
- 3 2 レジスト膜
- 3 3 a 第 1 ゲート部
- 3 3 b 第 2 ゲート部
- 3 3 c 第 2 ゲート部
- 3 4 レジスト膜
- 3 5 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
- 3 5 b S/D (ソース・ドレイン) 領域層
- 3 6 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
- 3 6 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
- 3 7 層間絶縁膜
- 3 8 a コンタクトホール
- 3 8 b コンタクトホール
- 3 9 a コンタクトホール
- 3 9 b コンタクトホール
- 4 0 a S/D (ソース・ドレイン) 電極
- 4 0 b S/D (ソース・ドレイン) 電極
- 4 1 a S/D (ソース・ドレイン) 電極
- 4 1 b S/D (ソース・ドレイン) 電極
- 4 2 高融点金属膜 (第 4 導電体膜)
- 4 2 a 高融点金属膜 (第 4 導電体膜)

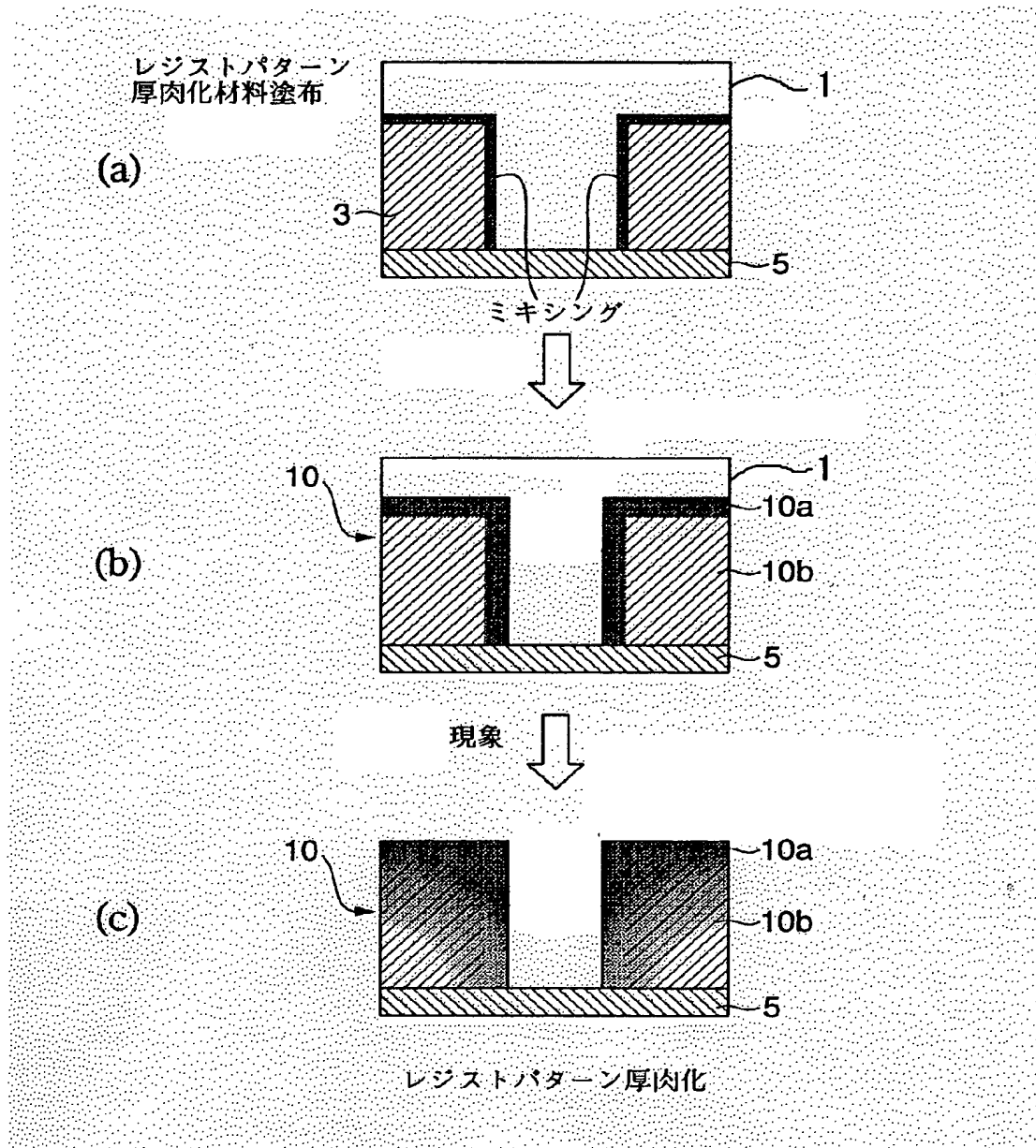
4 2 b	高融点金属膜（第 4 導電体膜）
4 4 a	第 1 ゲート部
4 4 b	第 2 ゲート部
4 5 a	S/D（ソース・ドレイン）領域層
4 5 b	S/D（ソース・ドレイン）領域層
4 6 a	S/D（ソース・ドレイン）領域層
4 6 b	S/D（ソース・ドレイン）領域層
4 7	層間絶縁膜
4 8 a	コンタクトホール
4 8 b	コンタクトホール
4 9 a	コンタクトホール
4 9 b	コンタクトホール
5 0 a	S/D（ソース・ドレイン）電極
5 0 b	S/D（ソース・ドレイン）電極
5 1 a	S/D（ソース・ドレイン）電極
5 1 b	S/D（ソース・ドレイン）電極
5 2 a	開口部
5 2 b	開口部
5 3 a	高融点金属膜（第 3 導電体膜）
5 3 b	高融点金属膜（第 3 導電体膜）
5 4	絶縁膜
1 0 0	層間絶縁層
1 0 2	レジストパターン
1 0 4	開口部
1 0 6	メッキ下地層
1 0 8	薄膜導体（Cu メッキ膜）
1 1 0	薄膜磁気コイル
1 1 2	非磁性基板
1 1 4	ギャップ層

- 1 1 6 樹脂絶縁層
- 1 1 8 レジスト膜
- 1 1 8 a レジストパターン
- 1 2 0 第 1 渦巻状パターン
- 1 2 2 導電性下地層
- 1 2 4 レジスト膜
- 1 2 6 レジストパターン
- 1 2 8 C u 導体膜
- 1 3 0 薄膜磁気コイル
- 1 3 2 磁性層

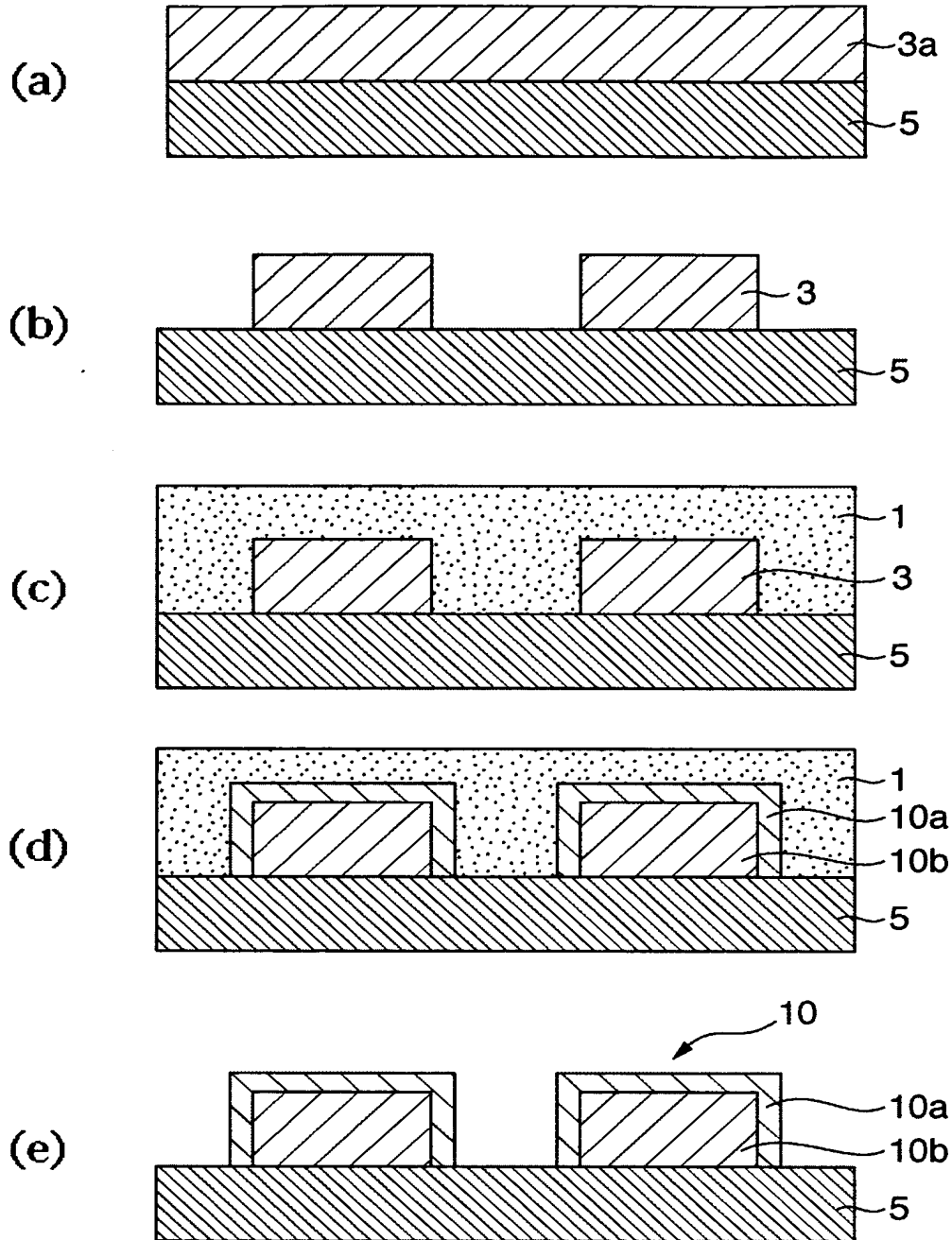


【書類名】 図面

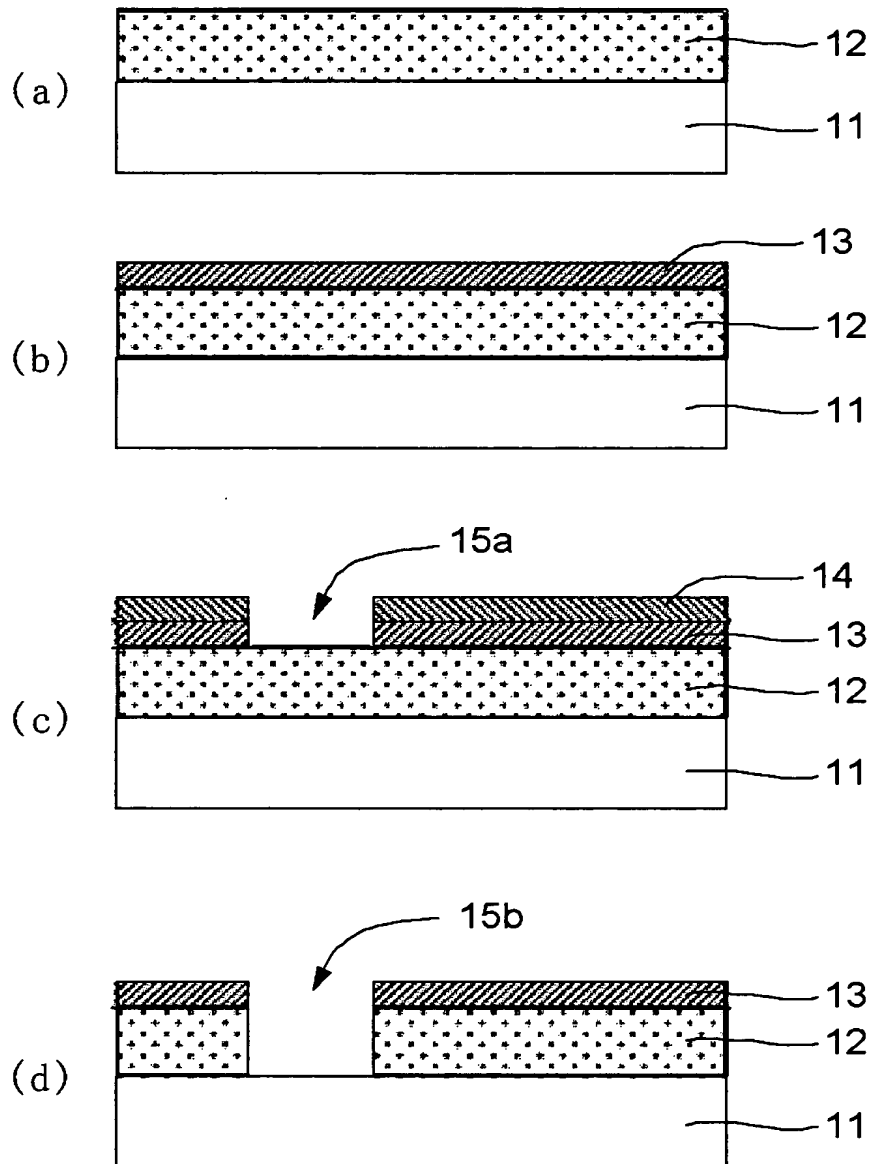
【図 1】



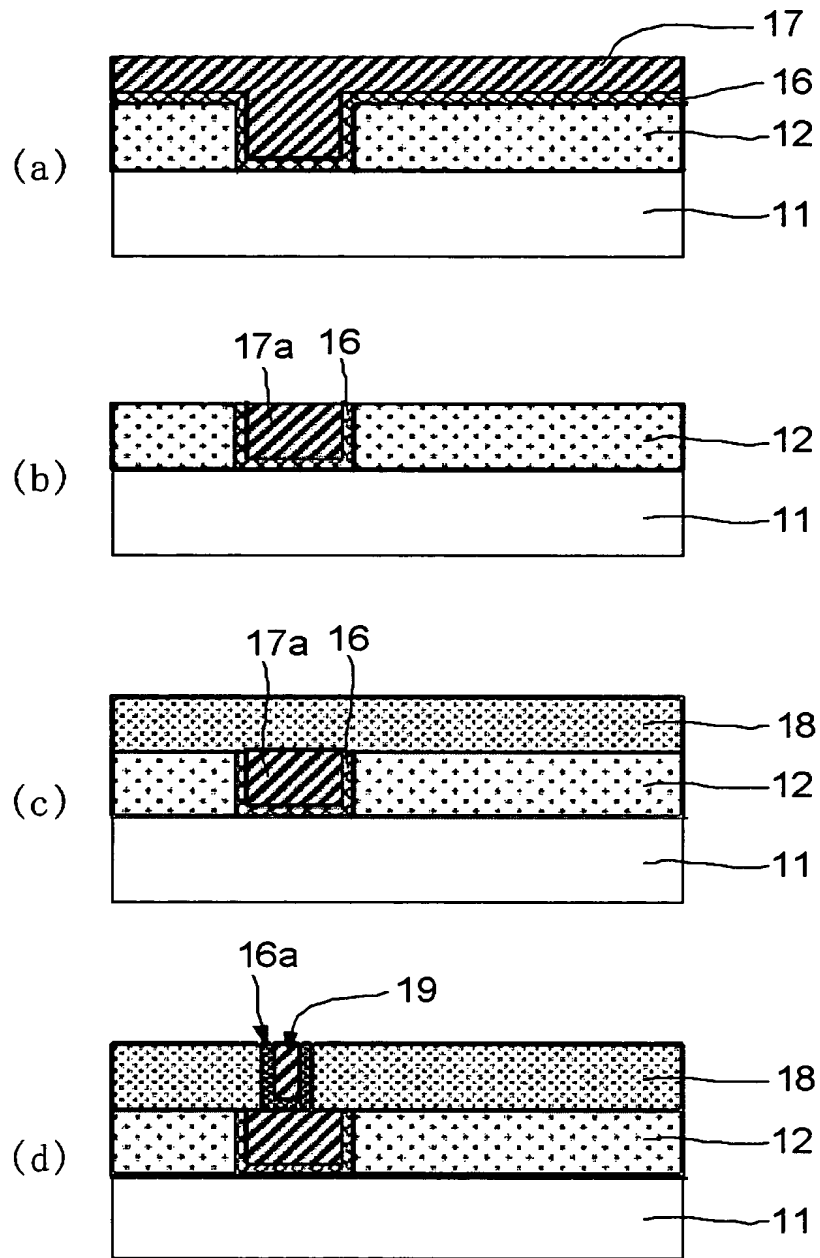
【図 2】



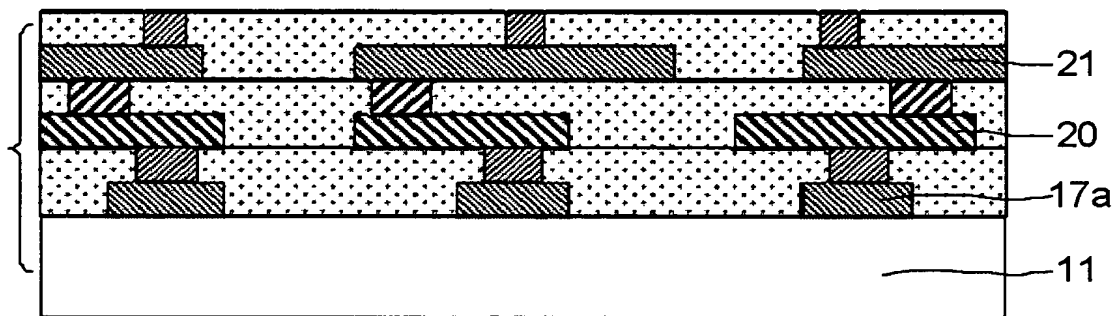
【図 3】



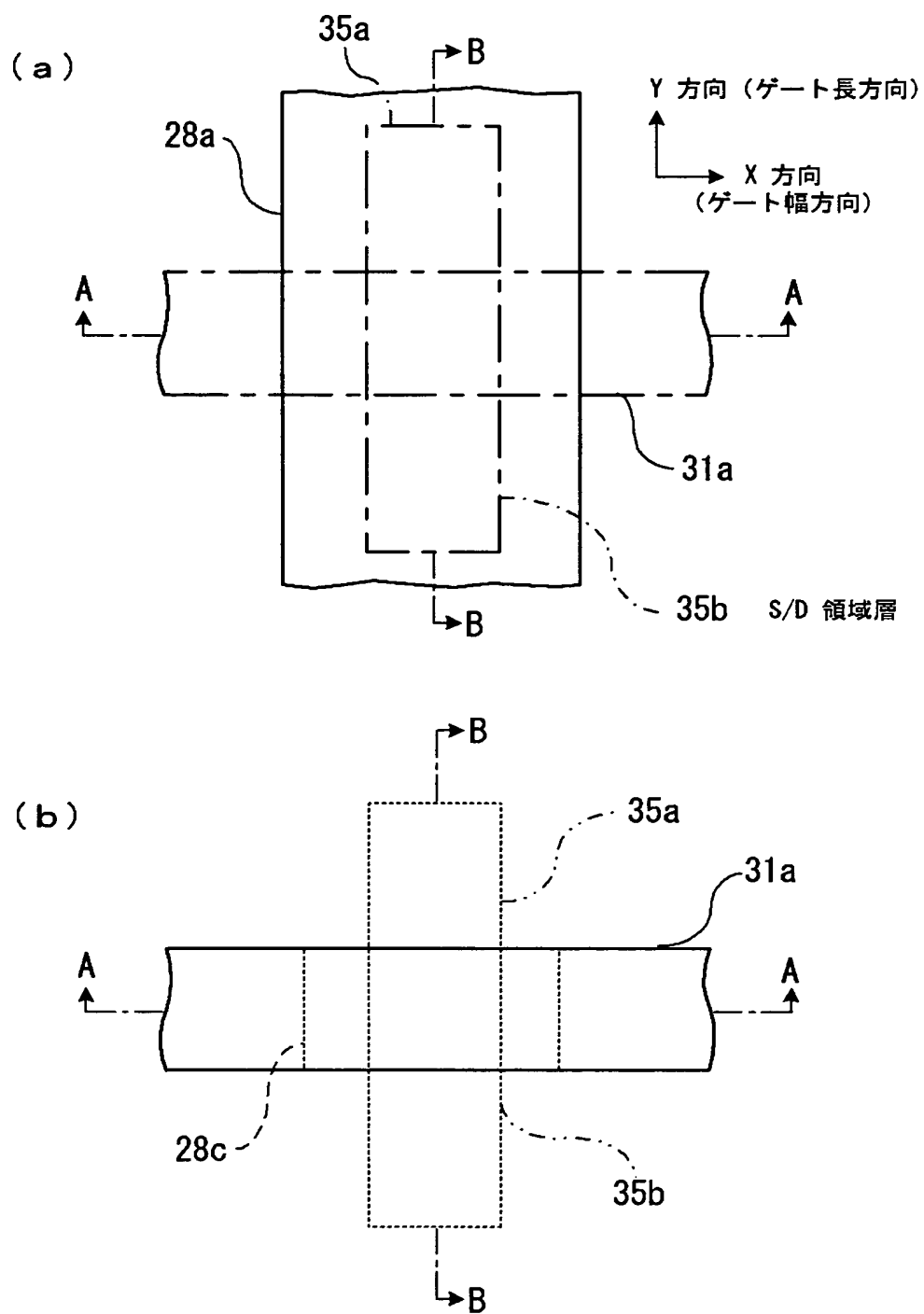
【図 4】



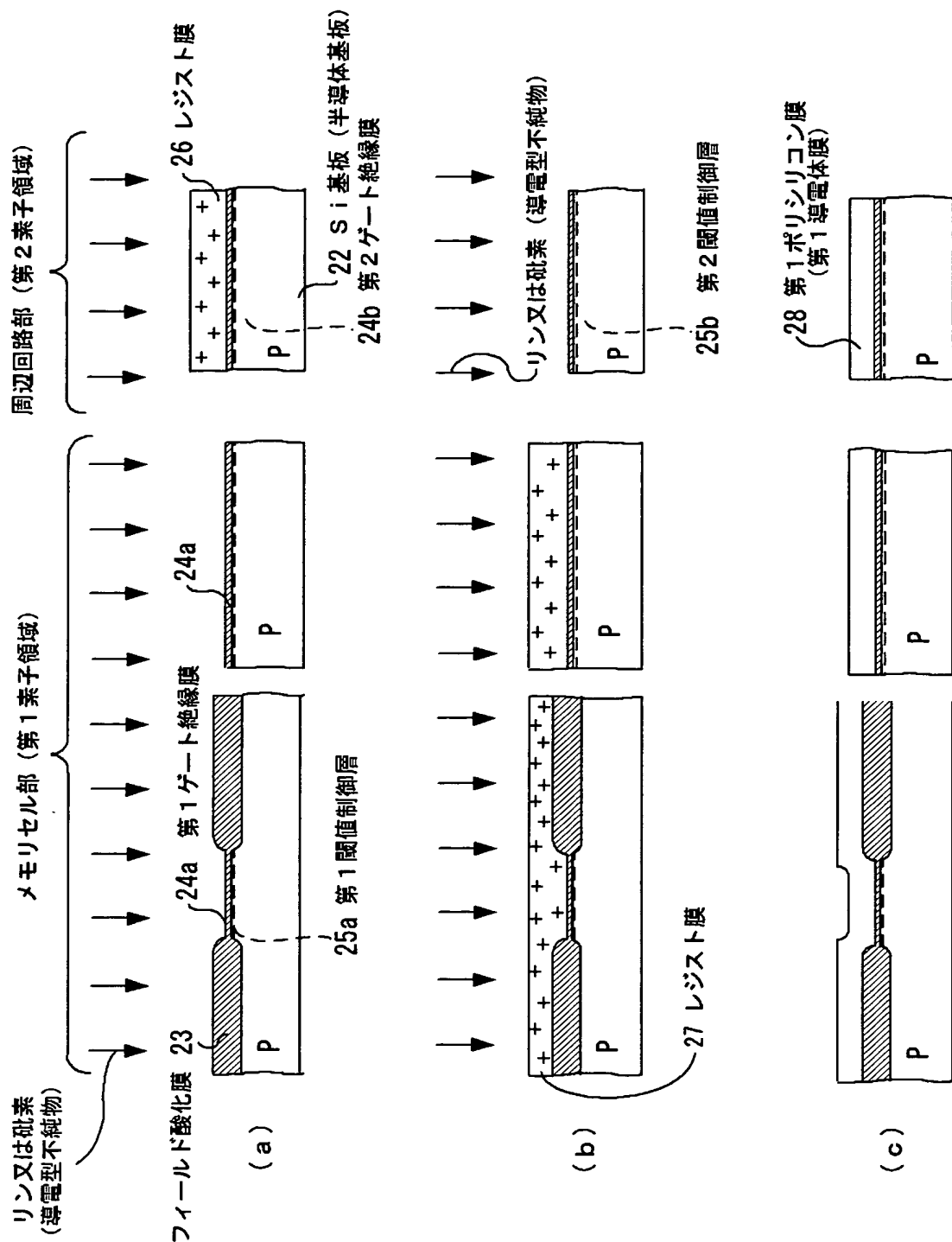
【図 5】



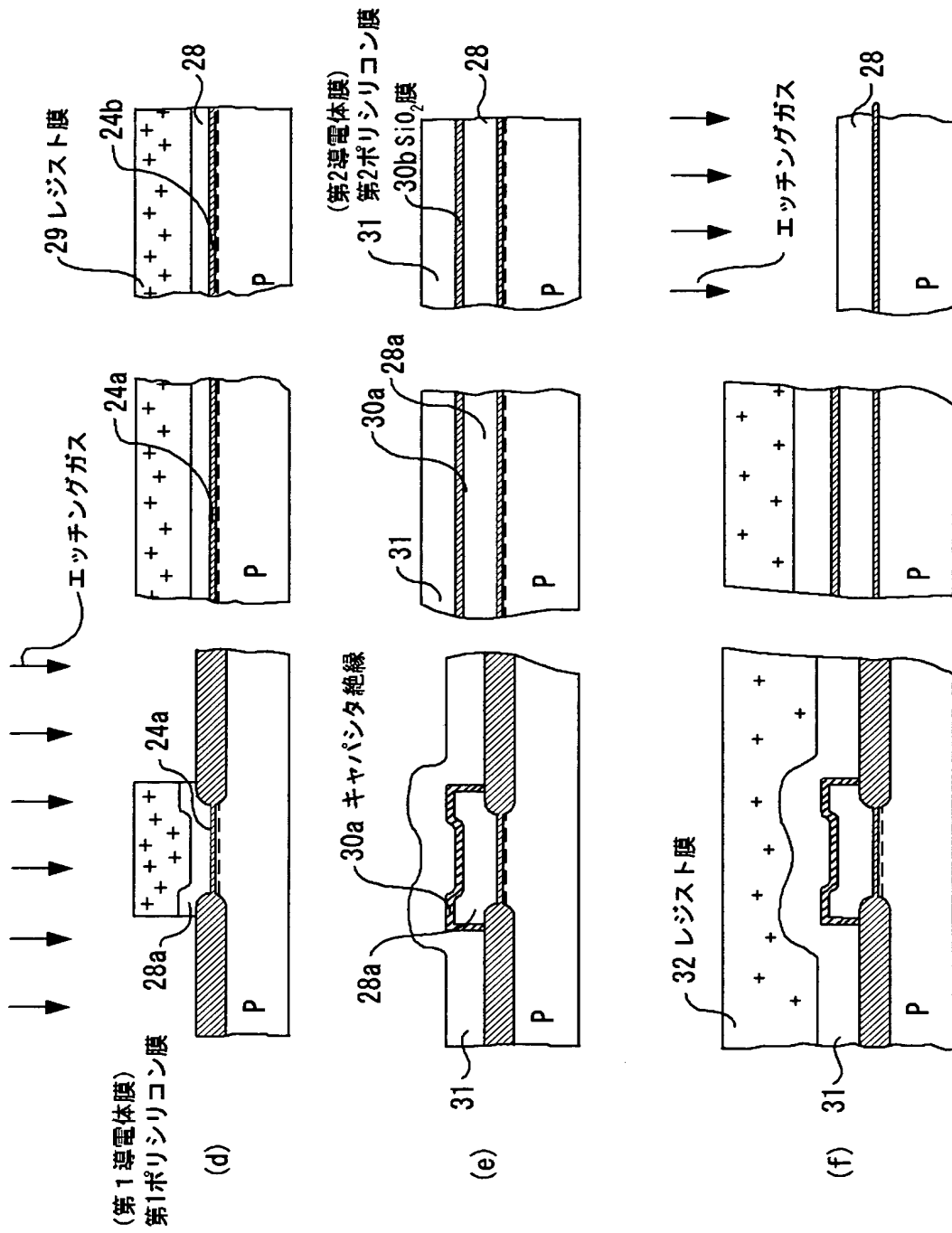
【図 6】



【図 7】

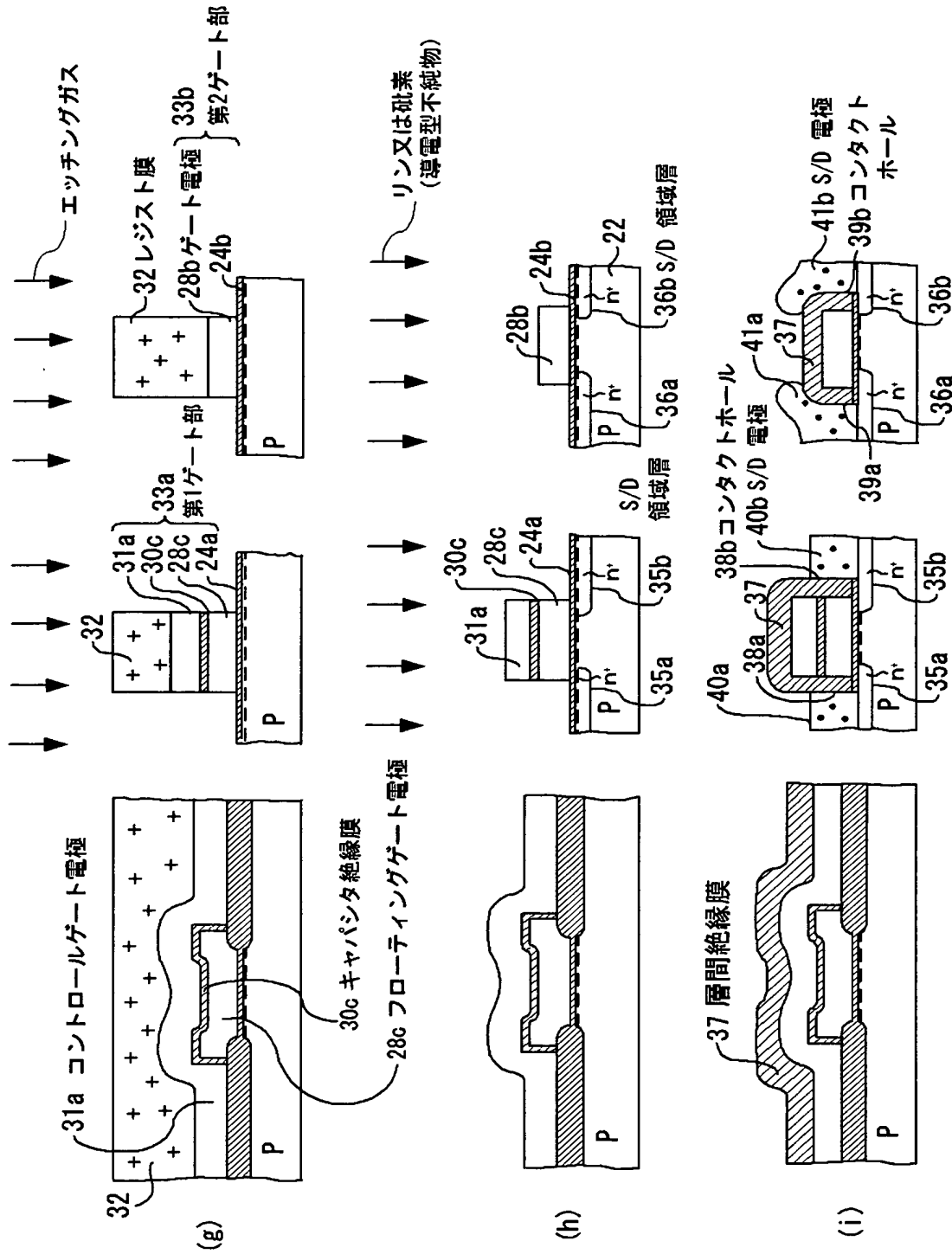


【図 8】

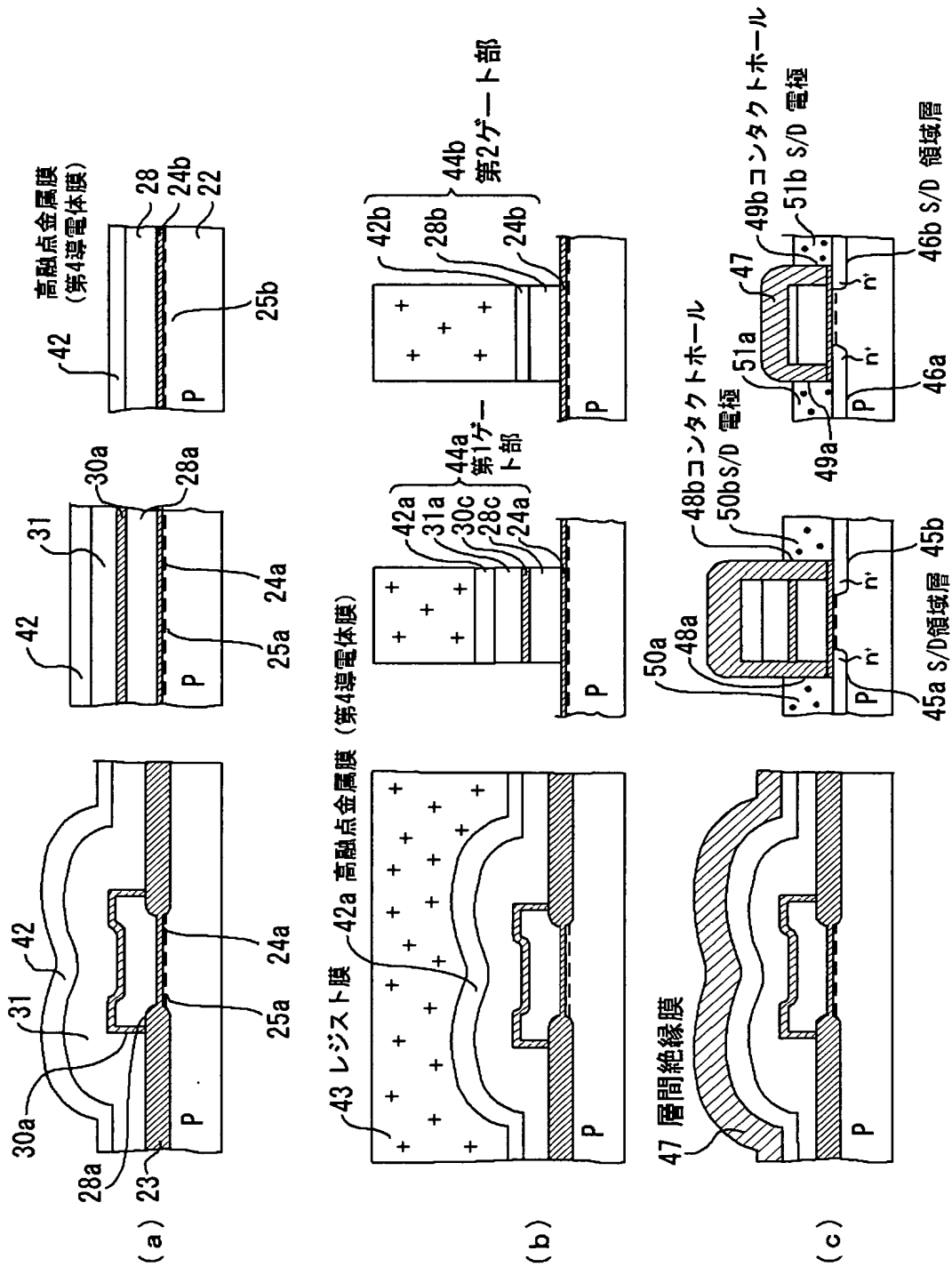




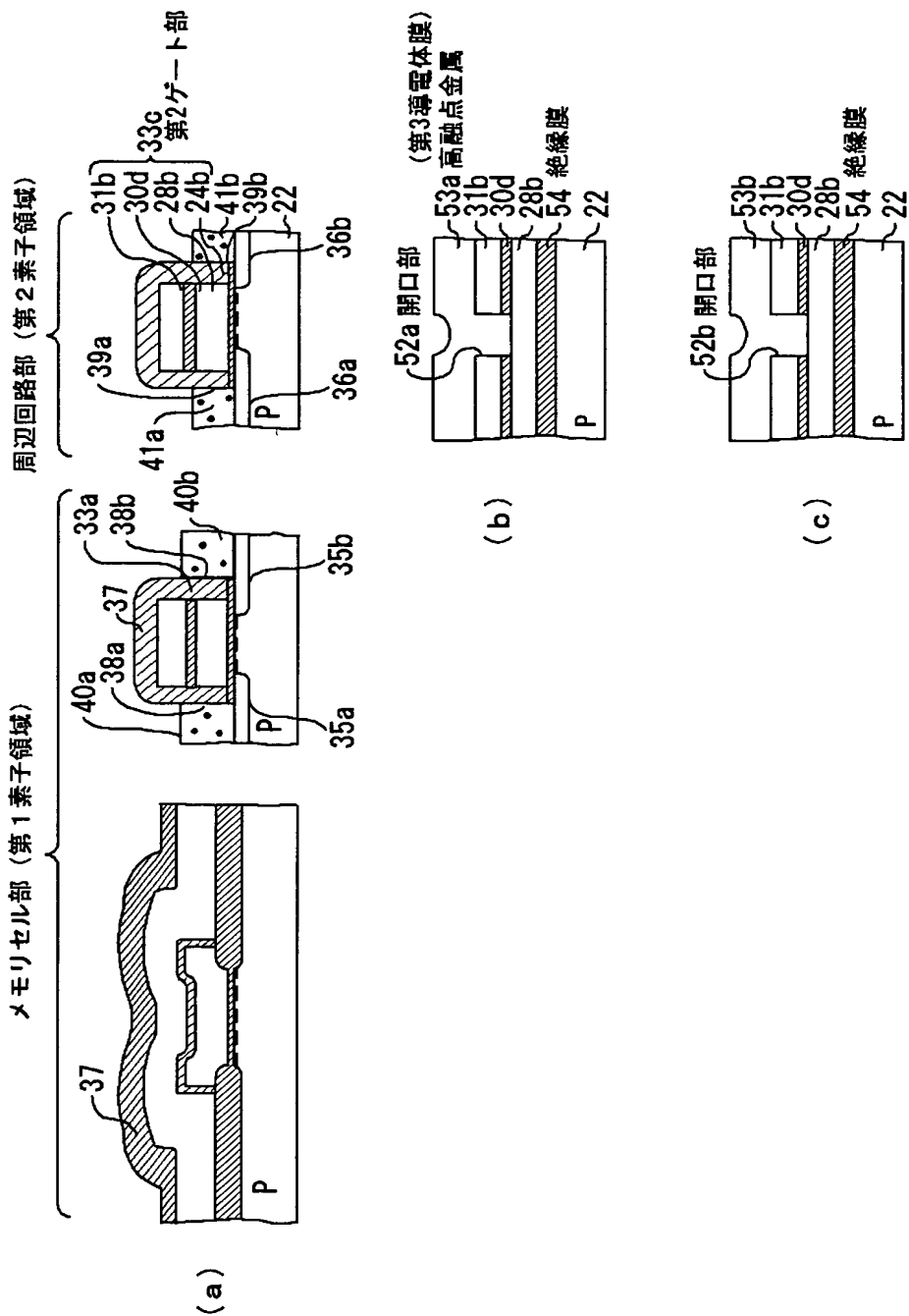
【図9】



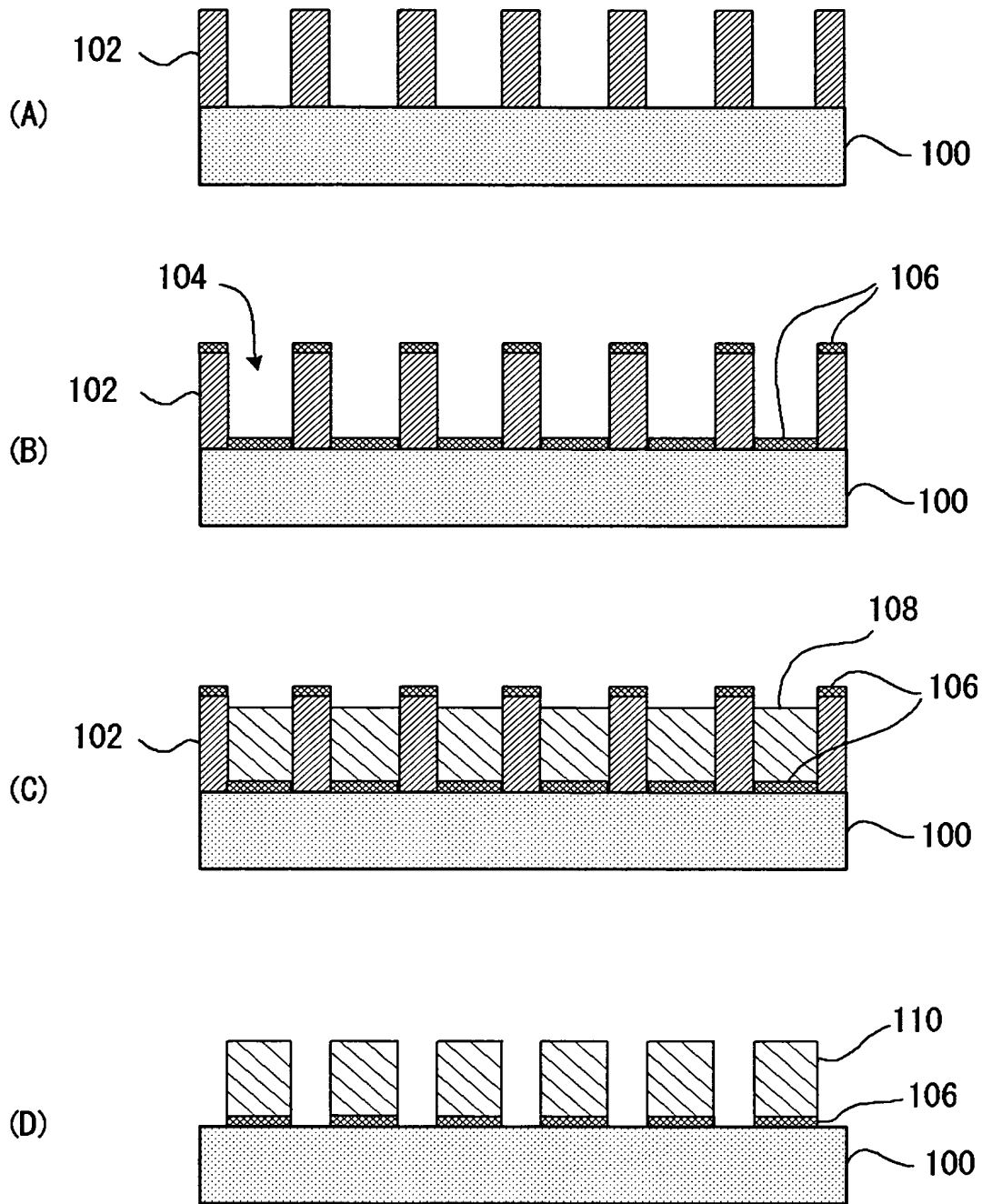
【図 10】



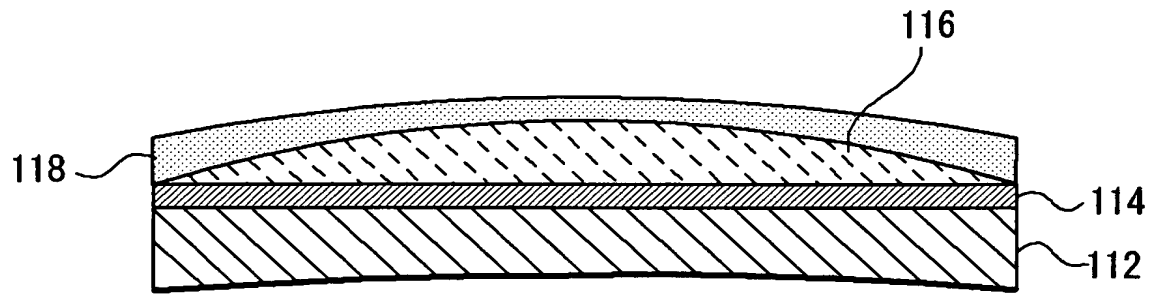
【図 11】



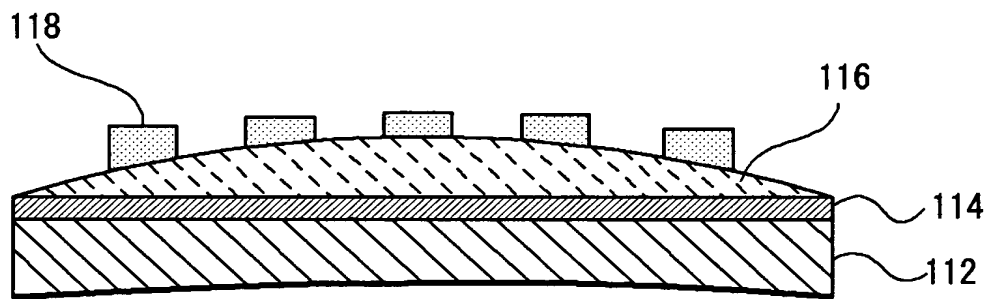
【図 1 2】



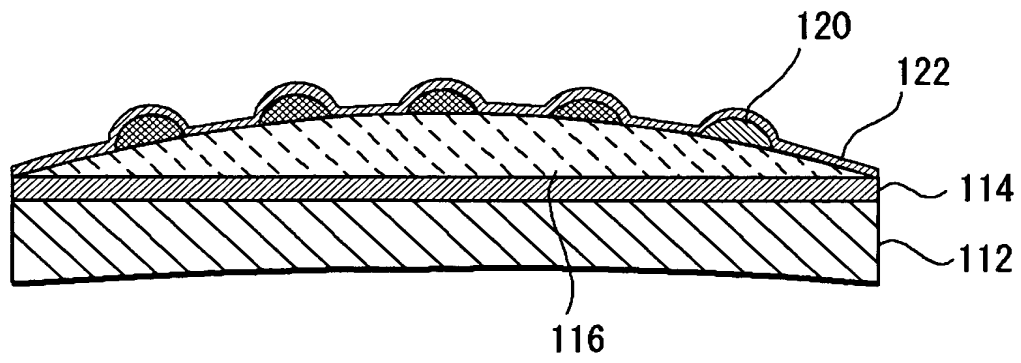
【図 1 3】



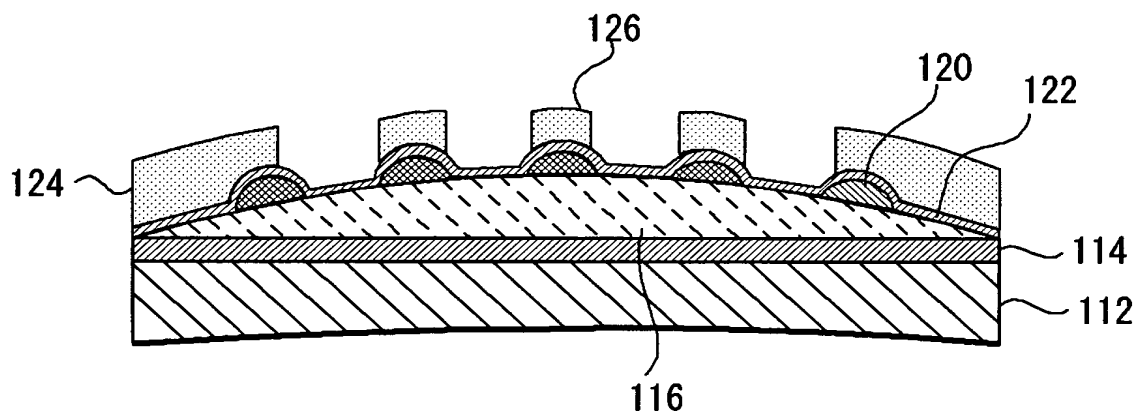
【図 1 4】



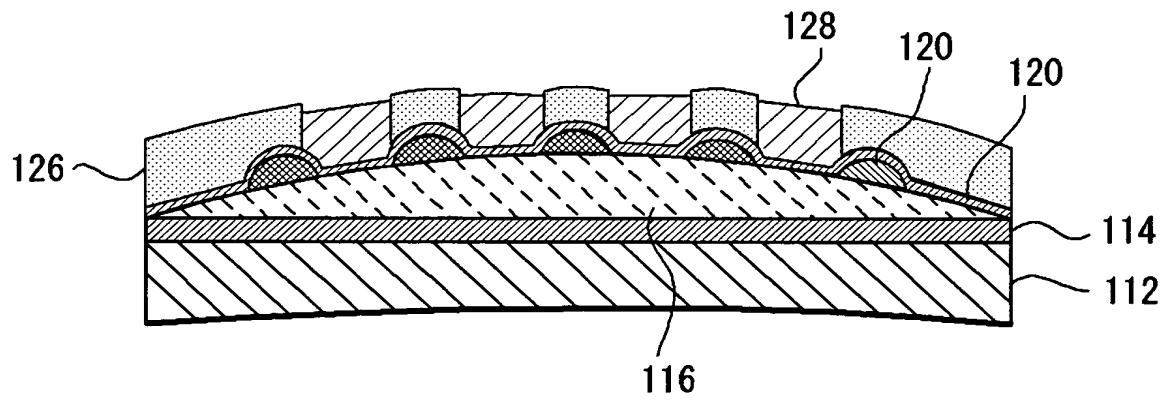
【図 1 5】



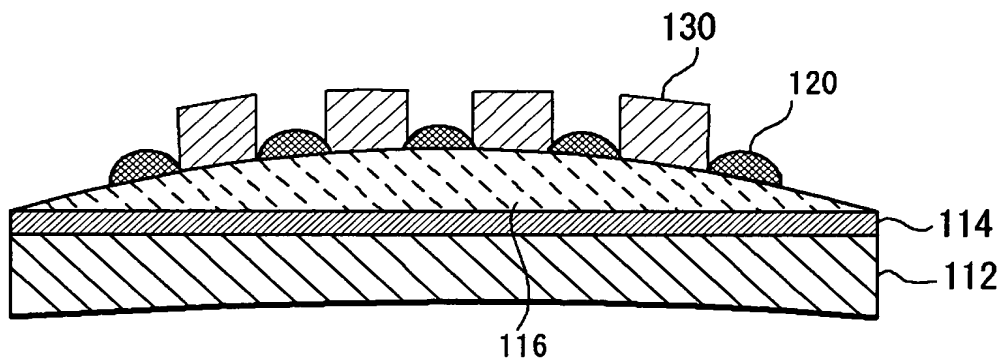
【図 1 6】



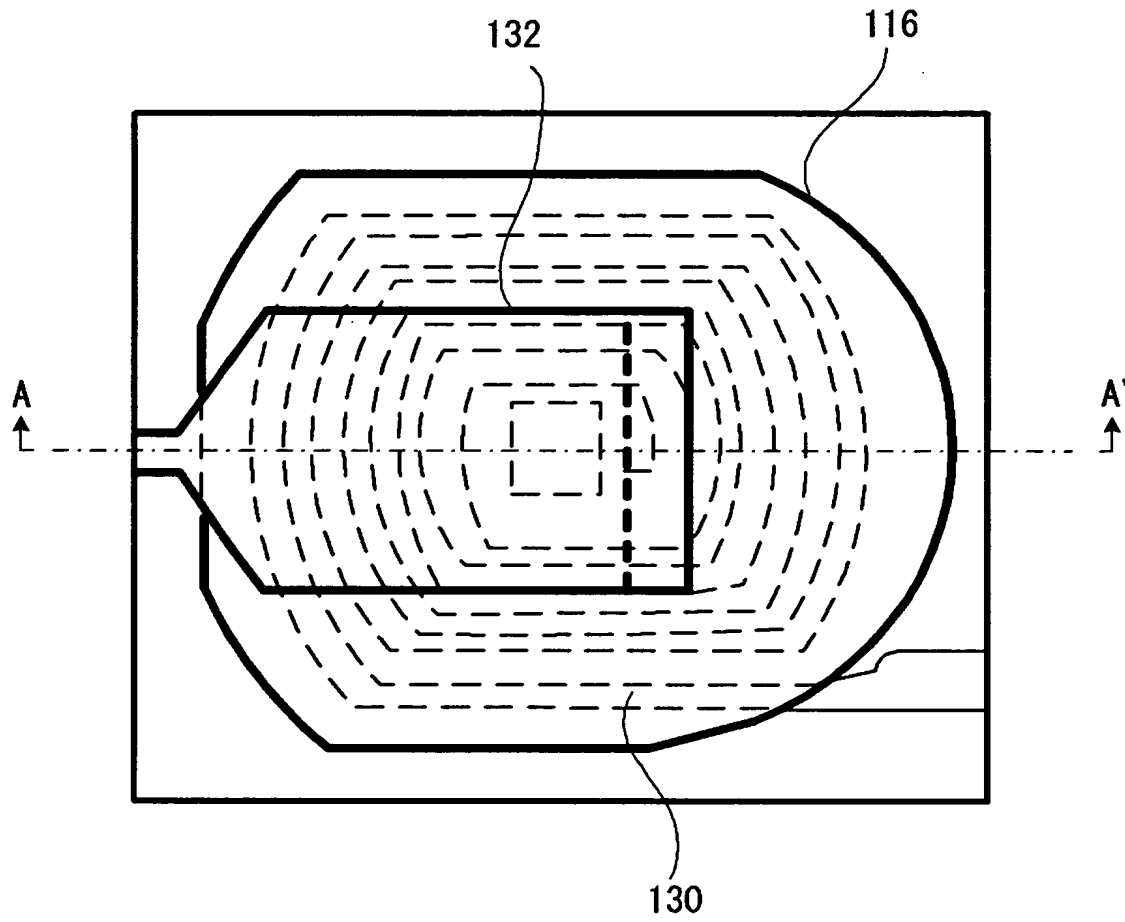
【図 17】



【図 18】



【図19】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レジストパターンを厚肉化し、パターニング時に用いる露光装置における光源の露光限界を超えて微細なレジスト抜けパターンを形成可能なレジストパターン厚肉化材料等の提供。

【解決手段】 樹脂と、界面活性剤とを含有するレジストパターン厚肉化材料。

レジストパターンを形成後、該レジストパターン表面に前記レジストパターン厚肉化材料を塗布することにより厚肉化レジストパターンを形成するレジストパターンの形成方法。下地層上にレジストパターンを形成後、該レジストパターン表面に前記厚肉化材料を塗布し該レジストパターンを厚肉化し厚肉化レジストパターンを製造する工程と、該厚肉化レジストパターンを用いてエッチングすることにより下地層をパターニングする工程とを含む半導体装置の製造方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005223]

1. 変更年月日 1996年 3月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

氏 名 富士通株式会社